CHEMICAL LIBRARY
NOV 13 1926

1926 No. 3 u. 4

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 114

DRITTES UND VIERTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im September 1926

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

A. Hantzsch: Berichtigungen zu G. Hellers angeblichen Isomerien in der Isatinreihe und zur sogen. Strukturassoziation 57

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 2. Abhandlung 63

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Ernst Müller und Heinrich Metzger: 182. Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor 123

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig

Berichtigungen zu G. Hellers angeblichen Isomerien in der Isatinreihe und zur sogen. Strukturassoziation

Von

A. Hantzsch

(Eingegangen am 15. Juli 1926)

Die unter dem Titel „neue Isomerien in der Isatinreihe“ von G. Heller mit G. Fuchs[1]) und mit H. Lauth[2]) veröffentlichten Arbeiten sind in verschiedenen Punkten zu berichtigen. Zunächst sind die daselbst behandelten Stoffe, das α- und β-Isatol, da sie nach seinen Molekulargewichtsbestimmungen in allen Medien konstant trimolar sind, wie ich wiederholt betont habe, echte Polymere, also gar keine Isomerien des Isatins. Dadurch, daß G. Heller nach obigem Titel daran festhält, daß es „neue“ und hiernach auch „alte“ Isomere des Isatins geben solle, setzt er sich in Widerspruch zu dem allgemein anerkannten Grundsatz, daß Stoffe, die konstant bleibende Molekulargewichte haben, z. B. die Paraldehyde, nicht trimolar assoziiert, sondern Polymere sind. Zu betonen ist ferner, daß auch andere Isomerien in der Isatinreihe nicht bestehen; denn G. Hellers angebliche vier Isomere des Dimethylisatins sind nach Dr. W. Meyer und mir entweder dimolare Isatoide oder, als Umwandlungsprodukt derselben, auch nicht monomolare Isomere, oder endlich unreine Stoffe gewesen. Dies haben G. Heller und H. Lauth in ihrer oben zitierten Abhandlung nach 3 Jahren selbst bestätigt. Sie übernehmen auch für das sogen. Dimethylisatin II unsere Formel

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 283 (1926).
[2]) Ebenda **112**, 331 (1926).

als Tetramethylisatoid. Daß sie für G. Hellers sog. Dimethylisatin III „die Existenz aufrecht erhalten“ und ich dieselbe „verneint“ haben soll, ist aber dahin zu berichtigen, daß wir nur die Existenz dieses Stoffes als eines monomolaren Isomeren des Isatins als irrig erwiesen haben. Dasselbe gilt für das sog. Dimethylisatin IV, da wir nachgewiesen haben, daß dieser Stoff aus der eben erwähnten Verbindung unter Gewichtsverlust entsteht, also schon deshalb kein Isomeres des Isatins sein kann. Daß dieser Gewichtsverlust nicht, entsprechend unserer einfachsten Annahme, durch Verlust von Wasser, sondern nach G. Heller und H. Lauth unter Austritt von Kohlendioxyd erfolgt (übrigens aber zu keiner reinen Substanz führt) ist für die Isomeriefrage belanglos.

Zu der oben erstgenannten Arbeit von G. Heller und G. Fuchs ist folgendes zu berichtigen: Danach sei das von Dr. Riegerl und mir bei der Reaktion von Benzoylchlorid aus Isatinsilber entstehende dimolare Isatoid wegen seines geringen Krystallisationsvermögens und unscharfen Schmelzpunktes als „unreine Substanz“ gekennzeichnet. Diese Anzweifelungen, für die kein Beweis erbracht wird, sind zurückzuweisen. Dieser Stoff ist solange gereinigt worden, bis sein Verhalten beim Erhitzen unverändert bleibt; er schmilzt, wie wir ausdrücklich betont haben, nur deshalb nicht scharf, weil er sich schon vor der Verflüssigung zu zersetzen beginnt, und deshalb bei sehr langsamen Erhitzen schon bei 178°, bei raschem Erhitzen erst bei 182° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmilzt — sich also ebenso wie fast alle nicht unzersetzt schmelzenden Stoffe verhält. So darf man mit mehr Recht das von G. Heller erhaltene N-Benzoylisatin als unrein bezeichnen, weil es nach der Literaturangabe bei 206° bzw. 207—209°, dagegen nach G. Heller schon zwischen 203—206°, also besonders unscharf, schmilzt. Nach G. Heller sei ferner „für die Bezeichnung Isatoid außer der angegebenen Bimolarität nicht die geringste Berechtigung vorhanden, da keine Vergleichspunkte mit dem Methylisatoid gefunden worden sind“. Diese Behauptung zeigt nur, daß ihr Autor von dem ausdrücklich hervorgehobenen Nachweis, daß Isatoid und Methylisatoid hinsichtlich ihrer charakteristischsten Eigentümlichkeit übereinstimmen, keine Kenntnis genommen hat. Denn sowohl

das Isatoid als auch das Methylisatoid bilden, wie wir gefunden haben, Silbersalze, die im Gegensatz zu allen anderen normalen Silbersalzen, und besonders auch der Isatine, sich in Alkalien unzersetzt lösen und erst beim Erhitzen Silberoxyd abscheiden. Da hiernach beide Stoffe einander nächstverwandt sind, ist also das „Isatoid“ mit Recht als solches bezeichnet worden.[1]) Die weiteren Ausführungen, daß dieser Stoff „wegen seiner Uneinheitlichkeit keine weitere Diskussion beanspruchen kann“, sind also ebenfalls unbegründet. Aber auch die ersten Sätze dieser Abhandlung sind mindestens irreführend, daß es „nach Auffindung der Rastschen Molekulargewichtsbestimmungsmethode angezeigt war, die früher von G. Heller und Fritz Baumgarten dargestellten isomeren Dimethylisatine von neuem zu untersuchen“ und daß ich ihm darin „zuvorgekommen“ sei. Denn Dr. W. Meyer und ich haben diese angeblichen Isomerien deshalb nachgeprüft, weil die diesen Isomerien zuerteilten Strukturformeln G. Hellers mit deren Verhalten unvereinbar waren. Erst 3 Jahre später hat G. Heller laut obiger Publikation diese Versuche „nachgearbeitet“ und nur die Nichtexistenz der Isomerie bestätigen können.

Aber auch Molekulargewichtsbestimmungen in Campher haben G. Heller durch unrichtige Ausführung zu unrichtigen Schlüssen und zu dem unhaltbaren Begriff einer von der gewöhnlichen Assoziation verschiedenen „Struktur-Assoziation“ geführt, wonach sogar das stets trimolare Isatol ein monomolares Isomere des Isatins sein sollte. Diese Annahme glaubte ihr Autor dadurch begründet zu haben, daß gewisse Stoffe in Lösung je nach den Versuchsbedingungen sowohl dimolar, als auch, und zwar gerade in Campher, trimolar auftreten sollen. Vor allem sollten das sog. γ-Oxyindazol und das γ-Oxychinaldin eine solche Sonderstellung einnehmen. Allein das sog. γ-Oxyindazol ist nach den Bestimmungen von Dr. W. Meyer in Campher nicht trimolar, sondern auch dimolar. Aber obgleich diese Daten bereits publiziert

[1]) Daß das aus den Reaktionsprodukten von Benzoylchlorid und Isatinsilber von uns isolierte Silbersalz nicht völlig rein erhalten werden konnte, weil es sich beim Umkrystallisieren zersetzt, kommt hierfür gar nicht in Betracht.

sind[1]), muß hierauf doch deshalb nochmals eingegangen werden, weil G. Heller diese Bestimmungen in der Dissertation eines seiner Doktoranden nicht als beweiskräftig ansieht und an der trimolaren Assoziation des γ-Oxindazols festhalten will.

Demgegenüber seien unseren beiden früheren noch die von fünf verschiedenen Doktoranden mit diesem ihnen unbekannten Stoff ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen angefügt.

0,0042 g	Substanz	in	0,0663 g	Campher	Δ 10,8°	M.-G.	254
0,0084 g	„	„	0,2010 g	„	Δ 5,8°	„	288
0,0031 g	„	„	0,1724 g	„	Δ 2,5°	„	287
0,0153 g	„	„	0,1557 g	„	Δ 14,2°	„	277
0,0105 g	„	„	0,1345 g	„	Δ 11,0°	„	284
0,0114 g	„	„	0,1635 g	„	Δ 11,0°	„	254
0,0126 g	„	„	0,1560 g	„	Δ 13,0°	„	248
0,0121 g	„	„	0,1848 g	„	Δ 11,0°	„	237
0,0114 g	„	„	0,1635 g	„	Δ 11,5°	„	243
0,0126 g	„	„	0,1560 g	„	Δ 12,5°	„	259

Mittelwert der gefundenen Molekulargewichte 266.

Ber. für $(C_8H_5ON_2)_2$ 268; für $(C_8H_5ON)_3$ 402.

G. Heller hat daraufhin außer seinen beiden früheren Bestimmungen nur noch zwei neue ausführen lassen, die die nicht einmal untereinander stimmenden Werte 344 und 436 ergaben. Diese großen Differenzen sollen nach G. Hellers Mitteilung von der leichten Sublimation des Camphers, also von einer großen Fehlerquelle derselben Methode herrühren, die von G. Heller als besonders geeignet bezeichnet und zur Korrektur der „verschiedenen elementaren Fehler seines früheren Mitarbeiters“ bei den Molekulargewichtsbestimmungen der angeblich isomeren Isatine benutzt worden ist. Tatsächlich hat aber Rast selbst angegeben, wie dieser „Flüchtigkeitsfehler“ praktisch vermieden werden kann. Diese beiden hiernach wertlosen Bestimmungen hat G. Heller aber nicht durch neue berichtigt, sondern erklärt, weitere Versuche wegen Zeitmangels nicht ausführen zu können, obgleich eine solche Bestimmung nur etwa zwei Stunden beansprucht.

Nach Feststellung dieses Sachverhaltes wird wohl jeder Unbeteiligte das sog. γ-Oxyindazol für konstant dimolar, und

[1]) Ber. **58**, 680 (1925).

die Bestimmungen, wonach es in Campher konstant trimolar sei, für unrichtig erachten.

γ-Oxychinaldin soll sich nach G. Heller in Campher insofern etwas anders verhalten, als es zwar darin auch trimolar gelöst sei, aber bei großer Menge des Camphers, also in verdünnter Lösung beginnen soll, dimolar zu dissoziieren. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber gerade umgekehrt, weil G. Heller unter Nichtbeachtung der Grundgesetze der Lösungstheorie, mit Willy Köhler[1]) für den angeblichen Nachweis der „trimolaren Assoziation" so konzentrierte Lösungen verwandt hat, daß in solchen, wie bekannt, auch Essigsäure in Benzol nicht dimolar ist, sondern, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Lösungsgesetze, gleichfalls „trimolar assoziiert" erscheint.

So ist also, wie die Nachprüfung der Bestimmungen von G. Heller und W. Köhler durch Dr. W. Meyer bestätigt, γ-Oxychinaldin in verdünnten Campherlösungen dimolar (ber. 318, gef. von G. Heller 328; von Dr. W. Meyer 328 und 342; von Dr. F. Timm 332), scheint aber je mehr die Menge des Camphers sinkt, um so höher und beim Verhältnis von etwa 1 : 6 trimolar assoziiert zu sein, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

γ-Oxychinaldin Molekulargewicht ber. dimolar 318; trimolar 477.

	Substanz	Campher	Gewichtsverhältnis	Δ	Mol.-Gew.
G. Heller	0,0044	0,0775	1 : 17,6	7,0°	328
	0,0166	0,1050	1 : 6,3	13,5°	468
W. Meyer	0,0115	0,1198	1 : 10,4	11,1°	346
	0,0103	0,0886	1 : 8,6	12,3°	378
	0,0106	0,0682	1 : 6,4	14,1°	441

Hiernach liegen die Verhältnisse also gerade umgekehrt, als G. Heller angenommen hat; denn seine Zahlen sind dahin umzudeuten, daß γ-Oxychinaldin in allen kryoskopisch normalen, d. i. verdünnten Lösungen dimolar ist und nur in konzentrierten Lösungen höher assoziiert erscheint.

Endlich sind auch, um den Einwand auszuschließen, daß das dimolare Oxychinaldin wegen seines hohen Molekular-

[1]) Ber. 56, 1595 (1923).

gewichts sich kryoskopisch besonders anomal verhalten könnte, Bestimmungen an Lösungen von Tribromphenol von annähernd gleicher bzw. gleich stark steigender Konzentration ausgeführt worden, dessen Molekulargewicht sogar noch etwas größer ist, als das des dimolaren Oxychinaldins.

Tribromphenol Molekulargewicht 331.

	Substanz	Campher	Gewichtsverhältnis	Δ	Mol.-Gew.
W. Meyer	0,0191	0,2406	1 : 12,6	9,7°	327
	0,0207	0,1763	1 : 8,5	12,6°	372
	0,0346	0,2096	1 : 6,1	14,6°	452

Hiernach verhalten sich also chemisch so verschiedene Hydroxylverbindungen wie Essigsäure, γ-Oxychinaldin und Tribromphenol, die auch monomolar sehr verschieden große Molekulargewichte (60, 138 und 331) besitzen, bei Zunahme der Konzentrationen ihrer Campherlösungen völlig gleichartig: ihr Assoziationsgrad steigt gleichartig mit steigender Konzentration. Die angebliche von der gewöhnlichen Assoziation verschiedene „Strukturassoziation“ G. Hellers existiert also bestimmt nicht.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

Von

Ernst Deussen

2. Abhandlung

(Eingegangen am 2. Juli 1926)

In meiner 1. Abhandlung über diesen Gegenstand[1]) hatte ich u. a. über die Hydrierung des γ-Caryophyllens zu einem γ-Dihydrocaryophyllen, über die Umsetzung des blauen β-Caryophyllennitrosits mit Kali in verschiedenen organischen Lösungsmitteln berichtet. Die aus dem β-Nitrosit entstehenden Alkoxynitrosoverbindungen wurden auf ihr optisches Verhalten untersucht; Regelmäßigkeiten in dem Drehungsvermögen konnten, abgesehen von der Drehungsrichtung, die sich gleichblieb, nicht festgestellt werden; nur das eine zeigte sich, daß für die Größe des Drehungsvermögens die Konstitution der Alkoxygruppe eine Rolle spielt, wie das auch schon die Arbeiten von Rupe u. a. ergeben haben. Aus dem β-Caryophyllennitrosit waren durch Anlagerung von Brom bzw. Jod schön krystallisierende, gefärbte Körper erhalten worden. Da in das Molekül nur 1 Atom Halogen eintrat, so nahm ich an, daß sich durch eine sekundäre Reaktion mit dem Lösungsmittel Chloroform das Halogen als Halogenwasserstoff an die noch vorhandene Doppelbindung angelagert haben könnte. Später habe ich noch eine kurze Notiz über die Anlagerung von Mercuriacetat an Caryophyllen und die Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffes mit Schwefel nach dem von Ruzicka angegebenen Verfahren[2]) in der Zeitschrift für angewandte Chemie[3]) veröffentlicht.

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 318 (1914).
[2]) Helv. Chim. Acta **4**, 505. [3]) **36**, 348 (1923).

In einer Zusammenstellung neuer Arbeiten über Sesquiterpene und Diterpene geht Klingemann[1]) kurz auf die geschichtliche Entwicklung der Sesquiterpenforschung ein. Die Darstellung dieser Entwicklung schließt sich im wesentlichen an die von Ruzicka[2]) gegebene an. Da sie in einem wichtigen Punkte unvollständig ist, sehe ich mich aus Gründen der Objektivität veranlaßt, darauf in kürze hinzuweisen. Ebenso wie Wallach bei den Monoterpenen zuerst Ordnung in die vielen isomeren Kohlenwasserstoffe u. a. gebracht hat, gelang es O. Schreiner und E. Kremers, durch Darstellung charakteristischer Additionsverbindungen die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in ein System zu bringen, das noch heute gültig ist, aber in Vergessenheit geraten zu sein scheint. Die Untersuchungen dieser beiden Forscher sind in den amerikanischen Zeitschriften Pharmaceutical Archives und Pharm. Review von 1898—1904 veröffentlicht und 1904 von O. Schreiner in Form einer Monographie zusammengefaßt worden: The Sesquiterpenes, Milwaukee 1904. Die Sesquiterpene teilt er auf S. 17 u. ff. seiner Monographie nach der Anzahl der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen in 5 Gruppen; diese Einteilung findet sich übrigens schon 1901 in einer Arbeit.[3]) Von der einen Gruppe, der tetracyclischen, sind keine Vertreter bekannt, die vier anderen sind gekürzt in folgender Tabelle zusammengestellt und zum Vergleiche die von Ruzicka und Klingemann.[4])

Schreiner und Kremers

Gruppe	Doppelbindung	d	Mol.-Refr. gef.	ber.
tricyclisch	1	0,930—0,939	64,02—64,77	64,45
bicyclisch	2	0,898—0,918	65,82—66,93	66,15
monocyclisch	3	0,873—0,891	67,35—67,87	67,86
kettenförmig	4	0,864	71,43	69,57

Ruzicka und Klingemann

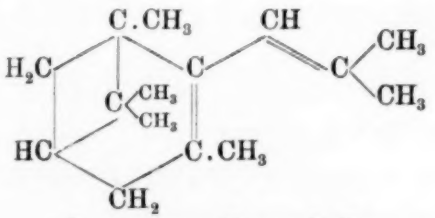
Gruppe	Doppelbindung	d	n_D
tricyclisch	1	etwa 0,935—0,91	1,50—1,49
bicyclisch	2	„ 0,92 —0,90	1,51—1,50
monocyclisch	3	„ 0,873	1,49
aliphatisch	4	„ 0,84	1,53

[1]) Z. f. angew. Chem. **36**, 317 (1923).
[2]) Helv. Chim. Acta **5**, 345 (1922).
[3]) Vgl. Chem. Zentralbl. **1901, II**, 1225; Schimmels Ber. 1902—1904.
[4]) Helv. Chim. Acta **5**, 345 (1922); Z. f. angew. Chem. **36**, 317 (1923).

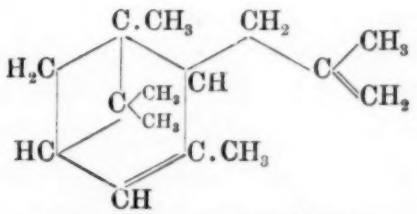
Als 1892 Wallach die Sesquiterpene in solche mit ein und zwei Doppelbindungen einteilte, waren nur zwei Kohlenwasserstoffe bekannt, von denen der eine, das Caryophyllen, noch recht unvollkommen charakterisiert war. Aus der obigen Tabelle von Schreiner und Ruzicka sieht man zur Genüge, welche Erfolge in der Erforschung der Sesquiterpene Schreiner für sich zu buchen hat.

Theoretischer Teil

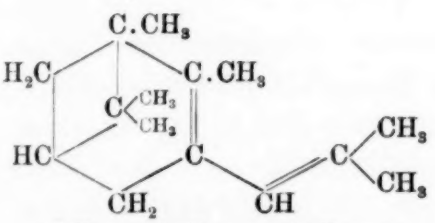
Die für die beiden optisch aktiven Caryophyllene von Semmler aufgestellten Formeln wurden von Busse auf Grund der Isoprenverknüpfung nach Ruzicka abgeändert in die folgenden:



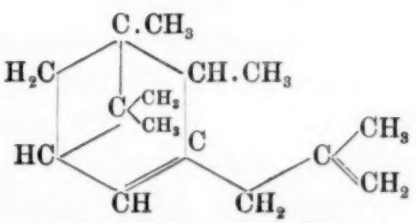
Semmlers Caryophyllen (Terpinolentyp)



Semmlers Caryophyllen (Limonentyp)



β-Caryophyllen nach Busse



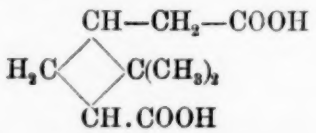
γ-Caryophyllen nach Busse

Die wesentlichsten experimentellen Daten, auf Grund deren Semmler zur Aufstellung der beiden Caryophyllenformeln gekommen ist, sind folgende. Als sicher konnte angenommen werden, daß α-, β- und γ-Caryophyllen dem Zweiringsystem angehören, ebenso daß im β- wie im γ-Caryophyllen zwei Doppelbindungen vorhanden sind. Bei der Oxydation ist u. a.

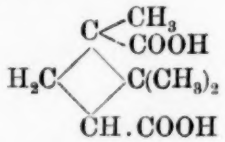
---

[1]) Arb. d. wissensch. chem.-pharm. Inst. Moskau 1924, Heft 10, 77; Schimmels Ber. 1925, 184. Die Einsichtnahme in die Originalarbeit verdanken wir dem Entgegenkommen der Herren Schimmel & Co.

die as. Dimethylbernsteinsäure aufgefunden worden, woraus hervorgeht, daß im Molekül ein dimethyliertes C-Atom vorhanden sein muß. Daß Semmler einen Vierring annimmt, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß er unter den Abbauprodukten eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ fand, welche Beziehungen zu der bekannten Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ aufwies, der folgende Konstitution zukommt:



Die Pinsäure ist isomer mit der aus Caryophyllen abgeschiedenen Säure; Semmler nannte sie Caryophyllensäure und schreibt ihr folgende Konstitution zu:

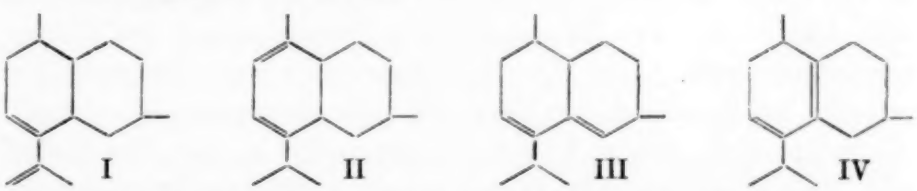


Auf Grund dieser und anderer Oxydationsprodukte stellte Semmler die oben angegebenen Formeln für die optisch aktiven Caryophyllene auf; er läßt es aber unentschieden, welche der beiden Formeln dem β- und welche dem γ-Kohlenwasserstoffe zukommt.

Nun enthält das Terpinolen eine tertiär-tertiäre Doppelbindung, worauf die Bildung des blaugefärbten Nitrosochlorids zurückgeführt wird; mit einem gewissen Rechte konnte ich annehmen, daß Semmlers Caryophyllenformel mit dem Terpinolentyp dem β-Caryophyllen, das ein blaugefärbtes Nitrosit gibt, zukommen müsse, dagegen die Formel mit dem Limonentyp dem γ-Caryophyllen. Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen konnte ich zusammen mit K. Meyer[1]) nachweisen, daß sie identische Dihydrochloride liefern, was durch die obigen Semmlerschen Formeln auch zum Ausdruck kommt. Eine Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus dem Dihydrochlorid in reiner Form ist bis jetzt noch nicht gelungen — schwerlich dürfte der β-Kohlenwasserstoff hierbei entstehen. Die Tatsache, daß aus α,β-Caryophyllen bei der Hydrierung mit Palladium

[1]) Ann. Chem. 388, 154 (1912).

nach Paal ein Dihydrocaryophyllen[1]), dagegen mit Platinmohr ein Tetrahydrocaryophyllen[2]) entsteht, ließ mich vermuten, daß die Natur der beiden Doppelbindungen im Molekül verschieden sein müsse; das γ-Caryophyllen nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nur 2 At. H auf.[3]) Die Molekularrefraktion der beiden Dihydrocaryophyllene zeigt, daß diese noch eine Doppelbindung besitzen müssen. Im blauen β-Caryophyllennitrosit wurde das Vorhandensein einer Äthylenbindung dadurch nachgewiesen, daß es noch 1 Mol. Salzsäure aufnimmt und in das gleichfalls blaugefärbte Hydrochlornitrosit übergeht.[4]) Da während der HCl-Anlagerung bei Temperaturen unter 0° gearbeitet und auch der Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen wurde, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß sich die Salzsäure an die noch freie Doppelbindung angelagert hat, ohne die Brückenbindung in dem Ringe, wie wir sie auch beim Pinen finden, zu beeinflussen. Nach der Semmlerschen Formulierung ist die Lage der beiden Doppelbindungen im β- und γ-Caryophyllen so, daß im β-Kohlenwasserstoffe eine konjugierte Doppelbindung vorliegt, im γ-Kohlenwasserstoffe dagegen nicht. Nun hat Semmler angegeben[5]), daß Caryophyllen (also α,β-Caryophyllen) durch metallisches Natrium und Alkohol nicht reduziert wird — trotz konjugierter Doppelbindung. Um die Lage der beiden Doppelbindungen im Cadinen zu bestimmen, diskutiert Ruzicka[6]) folgende vier Fälle:

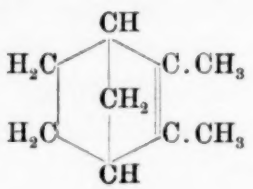


Ruzicka folgert so: Da sich Cadinen durch Natrium + Amylalkohol nicht hydrieren läßt, sind die Formeln I—III aus-

[1]) Deussen-Vielitz, Ann. Chem. **388**, 156 (1912).
[2]) Semmler-Mayer, Ber. **45**, 1393 (1912).
[3]) D.-Meyer, dies. Journ. [2] **90**, 324 (1914).
[4]) D.-Vielitz, Ann. Chem. **388**, 159 (1912); dies. Journ. [2] **90**, 326 (1914).
[5]) Ber. **36**, 1037 (1903).
[6]) Helv. Chim. Acta **7**, 84 (1924).

zuschließen; ob IV hydrierbar ist, darüber fehlt noch die Erfahrung. Wenn nun β-Caryophyllen durch Na + Alkohol nicht reduzierbar ist, so sind dafür zwei Fälle denkbar: entweder beruht dies auf sterischer Behinderung oder die Doppelbindungen befinden sich nicht in konjugierter Stellung, d. h. die Doppelbindungen müssen anders gelagert sein.

Bei den folgenden Arbeiten versuchten wir, das chemische Verhalten der Doppelbindungen im Caryophyllenmolekül nach den verschiedensten Richtungen hin zu prüfen; aus diesem Grunde wurde auch das Santen als Vergleichskohlenwasserstoff herangezogen, dem folgende Konstitution zukommt:



Im Santen ist also eine tertiär-tertiäre Doppelbindung vorhanden, wie im β-Caryophyllen nach der Semmlerschen Formulierung.

Es lag nahe, die Dehydrierung des Caryophyllens mit Schwefel, wie sie Ruzicka mit Erfolg bei bicyclischen Sesquiterpenverbindungen durchgeführt hat, vorzunehmen. Es wurden hierbei in wenig guter Ausbeute Kohlenwasserstoffe erhalten, die aus $C_{15}H_{18}$, $C_{14}H_{16}$ und $C_{10}H_{14}$ bestanden und nicht näher zu charakterisieren waren.[1]) Dies Ergebnis ist eine Stütze für die Semmlersche Formulierung des Caryophyllenmoleküls. Die Hydrierungsversuche von Caryophyllen mittels Katalysatoren wurden mit Abänderungen wiederholt. Es zeigte sich, daß α,β-Caryophyllen, wenn es mit Wasserstoff und Palladium nach Paal behandelt wurde, nicht mehr als die für 2 At. berechnete Menge Wasserstoff aufnimmt; benutzt man Nickel als Katalysator und Eisessig als Lösungsmittel, so findet ein Übergang von $C_{15}H_{24}$ in $C_{15}H_{26}$ statt, wenn bei Temperaturen von 110—120° gearbeitet wird, aber auch nur dann, wenn die Hydrierung auf eine Dauer von 20 Stunden ausgedehnt wurde. Wie früher angegeben[2]), läßt sich auch

[1]) Ober, Inaug.-Diss. Leipzig 1923; Z. f. angew. Chem. 36, 349 (1923).
[2]) Dies. Journ. [2] 90, 324 (1914).

γ-Caryophyllen zu einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ unter Anwendung von Pd hydrieren. Alle beide aus α,β- und γ-Caryophyllen gewonnene Hydrierungsprodukte entfärbten Bromlösung und besaßen ein annähernd gleiches Drehungsvermögen: $\alpha = -25^0$ für den hydrierten α,β-Kohlenwasserstoff und -29^0 für das γ-Dihydrocaryophyllen. Die Frage, wieviel Atome Brom Caryophyllen aufzunehmen befähigt ist, war von Schreiner und Kremers in dem Sinne entschieden worden, daß 4 At. Br addiert würden[1]) — in Übereinstimmung mit der Theorie. Unsere Bromierungsversuche, die mit α,β- und γ-Caryophyllen in trockenem, gereinigtem Petroläther ausgeführt wurden[2]), ergaben, daß 2 At. Br glatt aufgenommen werden, während 2 weitere Atome sich langsam und nur unter Entwicklung von HBr anlagern. Dies kann als ein weiterer Beweis für die verschiedene Natur der beiden Doppelbindungen gelten.[3]) Nach der Semmlerschen Formulierung für β- und γ-Caryophyllen besteht die aliphatische Seitenkette in dem einen Falle aus einer substituierten Propenylgruppe, in dem anderen aus einer substituierten Allylgruppe. Nach Balbiano reagieren Verbindungen, die eine Allylgruppe besitzen, mit Mercuriacetat unter Bildung von Mercuriacetatadditionsprodukten (z. B. Safrol), dagegen liefern solche mit einer Propenylgruppe wie Isosafrol hierbei ein Glykol; im letzteren Fall tritt die oxydierende Wirkung des Mercuriacetates zutage. Wir erhielten aus α,β- und γ-Caryophyllen mit Mercuriacetat in wäßriger Lösung und bei Temperaturen unter 0^0 C Quecksilberadditionsverbindungen, die durch Umsetzung mit Halogenalkali in gut definierte Quecksilberverbindungen übergeführt werden konnten. Während beim α,β-Caryophyllen das Primärprodukt mit Mercuriacetat nicht in analysenreiner Form erhalten wurde, gelang dies beim γ-Caryophyllen[4]), vermutlich, weil es einheitlicher zusammengesetzt ist als der α,β-Kohlenwasserstoff. Über die Konstitution dieser Caryophyllenquecksilberverbindungen läßt sich eine bestimmte Meinung nicht äußern. Aus der Bromquecksilberverbindung des α,β-Caryophyllens, $C_{15}H_{24}OHHgBr$ wurde durch

[1]) Monographie von Schreiner 1904, S. 69.
[2]) Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.
[3]) Dies. Journ. [2] 90, 325 (1914); Ann. Chem. 388, 157 (1912).
[4]) Pack, Inaug.-Diss. Leipzig 1925.

Brombromkalium wohl eine Verbindung $C_{15}H_{24}OH.Br$ erhalten und aus dem Jodprodukt des γ-Caryophyllens, $C_{15}H_{24}.OHHgJ$, eine Verbindung $C_{15}H_{24}.OH.J$, alle beide vermutlich in der Weise konstitutiert, daß die OH-Gruppe und das Halogen die freien Valenzen der Doppelbindung absättigen, wie Hofmann und Sand es bei den Quecksilberadditionsverbindungen annehmen. Die Quecksilberverbindungen des α,β- und γ-Caryophyllens dementsprechend so formulieren:

$$\begin{array}{c} >\underset{\cdot}{C}\text{———————}\underset{\cdot}{C}< \\ HgCH_3COO\ \ OH \end{array},$$

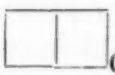
ist in Anbetracht der noch nicht klargestellten Konstitution der Caryophyllene nicht angängig; gehen ja doch die Meinungen über diese Quecksilberadditionsverbindungen selbst bei Derivaten bekannter Konstitution wie Safrol u. a. noch auseinander.

Von den Halogenquecksilberverbindungen ist noch folgendes hervorzuheben: das α,β-Caryophyllenhydroxymercurifluorid als 1. fluorhaltiger Körper in der Terpenchemie und ferner die Tabelle mit dem Drehungsvermögen der Halogenide des α,β-Caryophyllens, deren α_D mit fallendem Atomgewichte abnimmt, ohne daß hier Fluor eine Sonderstellung einnimmt. Umsetzungen des Quecksilberacetatproduktes mit mehrbasischen und organischen Säuren ergaben zum Teil normal, zum Teil kompliziert zusammengesetzte Additionsprodukte. In dem Falle von Schwefelsäure wurde der Säurerest nicht an das Quecksilber gebunden, sondern es entstand unter Eliminierung des Sulfatrestes eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}\left\langle\begin{array}{l}O\\ |\\ Hg\end{array}\right.$.

Santen mit seiner tertiär-tertiären Doppelbindung zeigte gegenüber Quecksilberacetat ein etwas anderes Verhalten. Bei Temperaturen unter 0° C schied sich keine Hg-Verbindung ab; wurde die Temperatur auf 0° erhöht, ließen sich bei der Umsetzung zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen verfolgen. Es entstand das normal zusammengesetzte Quecksilberacetatprodukt des Santens $C_9H_{14}OHHgOOCCH_3$ und infolge sekundärer Reaktion Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffes: $C_9H_{14}(OH)_2$, vermutlich Santenglykol, und eine Verbindung $C_9H_{14}O$. Das Quecksilberacetatprodukt des Santens gibt mit KJ eine den entsprechenden Halogenverbindungen

des Caryophyllens analog zusammengesetzte Jodverbindung $C_9H_{14}OHHgJ$. Die Versuche sind eine Stütze für die Annahme, daß die mit Quecksilberacetat reagierende Doppelbindung des Caryophyllens nicht im Kern, sondern in der Seitenkette anzunehmen ist.

Das blaue β-Caryophyllennitrosit ist eine Verbindung, die durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist und in optischer Beziehung noch dadurch, daß $[\alpha]_D$ den ungemein hohen Wert von + 1600 bis + 1800°, je nach der Konzentration der untersuchten Benzollösung, besitzt. Es gibt bis jetzt nur wenige Verbindungen von solch hohem Drehungsvermögen; auffallenderweise sind das alles Campherderivate, die gefärbt und N-haltig sind. Von diesen sei nur der p-Oxyphenyliminocampher



genannt, es sind braune Prismen von $[\alpha]_D = + 1650$ (in Pyridin).[1]) Das β-Caryophyllennitrosit ist dadurch wichtig, daß es beim Erhitzen mit Alkohol in das isomere γ-Caryophyllen übergeht, von dem ich mit Herrn K. Meyer nachweisen konnte, daß es das gleiche Dihydrochlorid liefert wie das β-Caryophyllen. Eine analog verlaufende Abspaltung der N_2O_3-Gruppe findet sich auch beim Stilbenpseudonitrosit, das beim Erhitzen mit Alkohol Stilben zurückbildet.[2]) Wird β-Caryophyllennitrosit mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Ligroin erhitzt, so entsteht unter Erweichen von Stickoxyden ein farbloser Körper $C_{12}H_{19}N_3O_6$ neben einen N-ärmeren, $C_{15}H_{24}N_2O_4$.[3]) Den kohlenstoffärmeren Körper erhält man auch, wenn man in Caryophyllen, gelöst in Äther, N_2O_3-Gas einleitet; er bildet sich auch aus dem γ-Caryophyllen. Mannigfacher Variation zugänglich ist die Umsetzung des β-Nitrosites mit Kali in verschiedenen OH-haltigen organischen Lösungsmitteln. Am eingehendsten wurde die Einwirkung von äthylalkoholischem Kali untersucht; ist sie von kurzer Dauer, so

[1]) Forster u. Thornley, Chem. Zentralbl. 1909, II, 359; siehe dies. Journ. [2] 85, 484 (1912).

[2]) Wieland, Ann. Chem. 424, 71 (1921).

[3]) Ann. Chem. 356, 18 (1907); 388, 138 (1912).

erhält man ein farbloses, optisch aktives und monomolekulares Nitrosit, das sich in Eisessig schwach grünblau färbt.[1]) Wird die Einwirkung des Kalis auf 4—6 Stunden ausgedehnt, so wird ein gut krystallisierender Körper gewonnen, dessen richtige Zusammensetzung erst später erkannt und zu $C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\OC_2H_5\end{matrix}$ festgestellt wurde.[2]) Durch das äthylalkoholische Kali wird also die NO_2-Gruppe durch die Äthoxygruppe ersetzt. Wie die Äthoxygruppe so lassen sich auch andere Alkoxygruppen einführen. Wird β-Nitrosit mit HCl-Gas in der Kälte behandelt, so erhält man, ohne daß die chromophore Gruppe des Nitrosits in Mitleidenschaft gezogen wird, ein blau gefärbtes krystallinisches Hydrochlornitrosit ($[\alpha]_D = +947°$).[3]) Wie im β- und γ-Caryophyllen die zwei Doppelbindungen durch Salzsäure abgesättigt werden, so auch im β-Nitrosit die noch vorhandene Doppelbindung. Dagegen wird bei der Hydrierung des Nitrosits mit Pd nach Paal nicht die freie Doppelbindung abgesättigt, sondern die N_2O_3-Gruppe. Ein eigenartiges Verhalten zeigt das β-Nitrosit gegen die Halogene Br und J, hierbei tritt nur 1 At. Halogen ein.[4]) Die Körper bildeten sich in fast quantitativer Ausbeute, die Bromverbindung bestand aus schön orangegelben Krystallen, die Jodverbindung aus prächtig rotgefärbten. Die Deutung der Halogenanlagerung w. u.!

Von theoretischem Interesse sind die Ergebnisse, die die Einwirkung von Kali auf das blaue Nitrosit lieferte. Als Lösungsmittel für Kali wurden außer den früher schon angewendeten Alkoholen wie Methyl-, Äthylalkohol usw. noch α-Propylenglykol und Allylalkohol herangezogen.[5]) Die erhaltenen Alkoxynitroverbindungen bestanden in mehreren Fällen aus 2 Isomeren; aus den Allyloxy-, Äthoxykörpern u. a. konnten keine abgeschieden werden. Z. T. wird es darauf zurückzuführen sein, daß aus den zähflüssigen Mutterlaugen das 2. Isomere herauszuarbeiten nicht möglich war. Isomere er-

[1]) D.-Lewinsohn, Ann. Chem. **356**, 14 (1907).
[2]) D.-Vielitz, Ann. Chem. **388**, 164 (1912).
[3]) Dies. Journ. [2] **90**, 326 (1914).
[4]) D.-Vielitz u. Meyer, dies. Journ. [2] **90**, 326 (1914).
[5]) Dies. Journ. [2] **90**, 330 (1914); Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

hielten wir bei dem Methoxy-, Äthylenglykoxy- und α-Propylenglykoxykörper, die durch Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen unterschieden waren. Die Drehungsrichtung ist bei allen die gleiche. Das spez. Drehungsvermögen schwankt von $+ 220{,}88^0$ bis $+ 42{,}52^0$, ohne daß eine Regelmäßigkeit wahrzunehmen ist; nur in dem Falle der Allyloxyverbindung ($[\alpha]_D = + 220{,}88^0$) kann man der Doppelbindung der Allylgruppe die Erhöhung des $[\alpha]_D$-Wertes zuschreiben. Von den einzelnen Alkoxykörpern ist folgendes noch hervorzuheben.

1. Äthoxynitrosocaryophyllen.

Diese Verbindung entsteht nicht nur aus dem β-Nitrosit, sondern auch aus dem β-Nitrosochlorid (Schmp. 159^0) und den beiden isomeren Nitrosochloriden des γ-Caryophyllens (Schmp. 122^0 und $146-147^0$).[1]) Aus dem Verhalten dieser vier Verbindungen läßt sich schließen, daß die beiden negativen Gruppen NO_2 und Cl strukturell sich an ein und derselben Stelle des Moleküls befinden. Lassen wir auf diesen Äthoxynitrosokörper Brom oder HCl in geeigneter Weise einwirken, so wird in beiden Fällen die noch freie Doppelbindung abgesättigt: im ersteren Falle bildet sich das Dibromid $C_{15}H_{24}Br_2NO \cdot OC_2H_5$ und im zweiten Falle ein Monohydrochlorid $C_{15}H_{24}HClNO \cdot OC_2H_5$, das auffallenderweise optisch inaktiv zu sein scheint. Im Gegensatze zum β-Nitrosit ist der Äthoxynitrosokörper nicht befähigt, Jod zu addieren.

2. Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllen.[2])

Die noch freie Alkoholgruppe in Reaktion zu bringen war schwierig; es wurden ein Phenylcarbaminsäureester, das K-Salz des Glykolates und der Methylester dargestellt. Der Alkoxynitrosokörper entfärbt die für 2 Atome berechnete Menge Br glatt.[3])

3. Allyloxynitrosocaryophyllen.

2 Atome Br werden sofort addiert, zwei weitere ebenfalls ziemlich schnell. Die Anlagerung war nicht begleitet von

[1]) D.-Lewinsohn, Ann. Chem. **356**, 5 (1907); D.-Klemm-Vielitz, **359**, 253 (1908); **369**, 49 (1909); **388**, 165 (1912).

[2]) D.-Vielitz, dies. Journ. **90**, 331 (1914).

[3]) Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

HBr-Entwicklung. 2 Atome Br werden aus dem Bromprodukte durch alkoholische Silbernitratlösung schnell und glatt eliminiert.

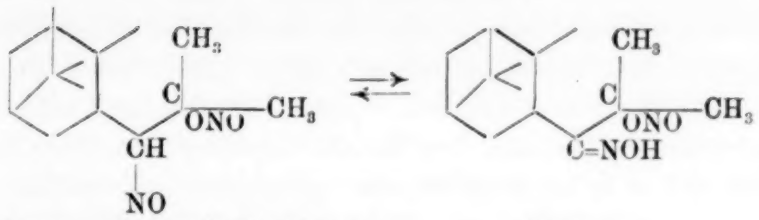
Einen Einblick in die Konstitution der Seitenkette in β-Caryophyllen bot die Umwandlung des blauen β-Nitrosits in das farblose und die Rückverwandlung desselben in das blaue.[1]) Es gelang nachzuweisen, daß mit der Bildung des farblosen Nitrosits bei kurzandauernder Einwirkung von äthylalkoholischem Kali gleichmäßig das Äthoxynitrosocaryophyllen entsteht — wenn auch nur in geringen Mengen; deshalb ist eine Reindarstellung des farblosen Nitrosits schwer durchführbar. Durch Behandlung desselben mit 30° warmem Eisessig konnte die Umwandlung in das blaue Nitrosit z. T. bewerkstelligt werden. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das von Jul. Schmidt eingehend untersuchte Trimethyläthylennitrosit, eine blaue Flüssigkeit, die sich im Tageslichte zersetzt, wie es auch der blaue Caryophyllennitrosit (in Lösung) tut; durch Kalilauge geht die Verbindung in das farblose Trimethyläthylennitrosit über, das in heißem Essigester, schneller jedoch in Eisessig in das blaue Trimethyläthylennitrosit zurückverwandelt wird. J. Schmidt[2]) formuliert diesen Vorgang folgendermaßen:

In manchem stimmt damit das Verhalten des blauen Caryophyllennitrosits überein. Die Oximnatur des farblosen Nitrosits nachzuweisen, gelang freilich weder mit Carbanil noch Benzoylchlorid. Am ungezwungensten kann man die Umwandlung des blauen Nitrosits in das farblose, monomolekulare und seine Rückverwandlung formulieren, wenn man die Vorgänge in die Seitenkette des Moleküls verlegt, wie die folgenden Formelbilder es veranschaulichen:

---

[1]) D.-Lewinsohn, Ann. Chem. **356**, 14 (1907); Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

[2]) Ber. **35**, 2323 u. 3727 (1902); **36**, 1765; **37**, 532; Ann. Chem. **370**, 23 (1910); **398**, 251 (1913); Piloty-Ruff, Ber. **31**, 218 (1898); **35**, 3101; Hantzsch, Ber. **35**, 2978 u. 4120.



blaues β-Caryophyllennitrosit farbloses

Zur weiteren Charakterisierung des blauen Nitrosits dient noch folgendes.

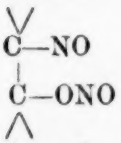
Aus dem β-Hydrochlorcaryophyllennitrosit, einem Derivat des β-Caryophyllens, wo beide Äthylenbindungen als abgesättigt angenommen werden müssen, werden durch äthylalkoholisches Kali bei 0° C HCl und NO_2 als KCl und KNO_2 herausgenommen und die Blaufärbung verschwindet. Es blieb u. a. ein krystallinischer Körper vom Schmp. 125,5° zurück, der gegen Brom gesättigt und in konz. Salzsäure löslich war. Er erwies sich als identisch mit dem Körper $C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\OC_2H_5\end{matrix}$, der bei der Darstellung von α-Caryophyllennitrosochlorid aus Caryophyllen in den Mutterlaugen zurückbleibt.[1]) Auffallend und noch nicht zu erklären, daß dieser Körper nach seiner Bildungsweise keine freie durch Br nachweisbare Doppelbindung enthält, dagegen 2 Mol. HCl in etwas lockerer Bindung nach den Versuchen von Herrn v. Philipp zu addieren imstande ist; denkbar ist, daß von den 2 Mol. HCl sich eins an die $\begin{pmatrix}-NO\\-OC_2H_5\end{pmatrix}$-Gruppe anlagert.

Aufgeklärt wurde die Zusammensetzung des β-Jodcaryophyllennitrosits[2]), von dem ich annahm, daß es noch die chromophore Gruppe $\begin{matrix}C-NO\\|\\C-ONO\end{matrix}$ enthält. Das Jodprodukt entsteht auch dann, wenn statt Chloroform als Lösungsmittel CCl_4 oder CS_2 bei Abschluß von Feuchtigkeit benutzt wurde. Da bei diesen Versuchen, die Herr Bauke ausführte, Luftfeuchtigkeit aus-

[1]) Klemm, Inaug.-Diss. Leipzig 1909, S. 26; D.-Klemm, Ann. Chem. **369**, 46 (1909); v. Philipp, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 60 u. ff.; D.-v. Philipp, Ann. Chem. **374**, 111 (1910).

[2]) D.-Vielitz-Meyer, dies. Journ. [2] **90**, 326 (1914).

geschlossen wurde, da ferner die Ausbeute an Jodprodukt regelmäßig fast quantitativ war, ganz gleich ob 1 At. oder 2 At. Jod zugegeben wurden, so war die Bildung eines Jodhydrates ausgeschlossen. Das Molekulargewicht wurde in Benzol und in Eisessig monomolekular gefunden; das gelöste Jodnitrosit zersetzte sich im diffusen Tageslichte nicht, wie es das blaue β-Nitrosit tut. Entscheidend für die Annahme, daß das Jod nicht an der noch freien Doppelbindung des β-Nitrosits haftet, sondern im Sinne der Wernerschen Theorie ionogen an die N_2O_3-Gruppe gebunden zu sein scheint, ist das spektralanalytische Verhalten. Das Absorptionsspektrum des Jodnitrosits in Benzol ist in seinem Habitus so übereinstimmend mit dem einer reinen Jodlösung in Benzol und alle beide so verschieden von dem des β-Nitrosits, daß man hieraus den Schluß ziehen muß, daß in Jodnitrosit die chromophore Gruppe



nicht mehr vorhanden ist, es muß also eine andere Anordnung der Atome Platz gegriffen haben. Zur Charakterisierung des chemischen Verhaltens der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen sind noch folgende zwei Beobachtungen von Bedeutung: 1. Das Jodnitrosit (richtiger Nitrositjodid) vermag nach 1 Mol. Salzsäure zu addieren unter Bildung eines farblosen Hydrochlornitrositjodids; die Frage bleibt noch offen, ob die freie Doppelbindung im Nitrositjodid hierbei abgesättigt wird oder die Salzsäureanlagerung unter Lösung der Brückenbindung stattgefunden hat; 2. das β-Hydrochlorcaryophyllennitrosit ist nicht mehr befähigt, Jod anzulagern; da das β-Nitrosit dazu imstande ist, so ist die Ursache dafür an das Vorhandensein der Äthylenbindung geknüpft. Es mag darauf hingewiesen werden, daß Cineol und Santonin in ähnlicher Weise wie das blaue β-Caryophyllennitrosit mit Jod und Brom Additionsverbindungen eingehen.[1])

Die Untersuchung des zum Vergleiche herangezogenen Santens brachte folgende Ergebnisse. Wird der Kohlenwasserstoff mit Pd nach Paal hydriert, so geht er leicht in das

[1]) Cineol: Wallach-Brass, Ann. Chem. 225, 298 (1884); Fromm, Ann. Chem. 405, 177 (1914). Santonin: Wedekind, Ber. 38, 429 (1905).

Dihydrosanten C_9H_{16} über. Die glatte Anlagerung von H läßt sich auf die besonders geartete Beschaffenheit des Ringsystems zurückführen. Ebenso wie Caryophyllen wird Santen durch alkoholische Kalilauge bei erhöhter Temperatur nur unwesentlich verändert. Dreistündige Einwirkung von 7 % äthylalkoholischer Kalilauge auf das blaue Santennitrosit brachte bei niederer Temperatur nur einen Farbumschlag in Grün hervor, im übrigen wurde das Nitrosit unverändert wiedergewonnen — zum Unterschiede vom blauen β-Caryophyllennitrosit. Erst durch 20 % Kalilauge bei Zimmertemperatur und einer Dauer von etwa 20 Stunden wurde die Umwandlung in ein farbloses Nitrosit ermöglicht, das isomer mit dem blauen Santennitrosit ist und sich monomolekular verhält. Methylalkoholischer Kali wirkt noch schwächer. Eine Alkoxygruppe bildet sich also nicht aus. Das blaue Santennitrosit, in trockenem Äther gelöst, gibt, mit HCl-Gas behandelt, kein Hydrochlornitrosit, es wurde unverändert wiedergewonnen. Erst in alkoholischer Lösung, die mit HCl-Gas gesättigt ist, bildet sich allmählich ein farbloses, krystallinisches, etwas zersetzliches Hydrochlornitrosit $C_9H_{14}N_2O_3HCl$; alkoholische Silbernitratlösung fällt aus dieser Verbindung sofort Chlorsilber.

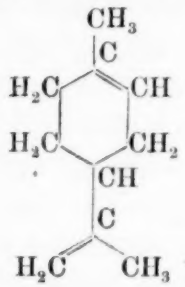
Man wird sowohl bei der Umwandlung des blauen Santennitrosits in das farblose durch Kali als auch bei der Bildung des Santenhydrochlornitrosits eine Valenzverschiebung in der N_2O_3-Gruppe annehmen müssen und zur Deutung dieser Vorgänge dem Gedanken von Hantzsch, wie er ihn Jul. Schmidt gegenüber angedeutet hat, näher treten müssen.[1])

Unterschiede in dem Verhalten des Santens und des Caryophyllens ließen sich noch weiter feststellen. Während die Anlagerung von Jod und Brom beim β-Caryophyllennitrosit zu schön krystallisierenden, gefärbten Halogenadditionsverbindungen führte, war dies beim blauen Santennitrosit nicht der Fall. Beim Hydrieren nach Paal nahm dieses 2 Atomen H unter Verlust der Blaufärbung auf[2]), β-Caryophyllennitrosit bei gleicher Behandlung 4 Atome H.

Wie schon hervorgehoben, gehen α-, β- und γ-Caryophyllen

[1]) Ber. 35, 2978 (1902).
[2]) Nach Versuchen von Herrn Schwechten.

beim Hydrieren mit Pd nach Paal in Dihydrokohlenwasserstoffe $C_{15}H_{26}$ über; benutzt man Platinmohr als Katalysator, so werden nach Semmler 4 Atome H beim α,β-Caryophyllen angelagert. Es ist bekannt, daß Limonen mit einer endo- und einer extracyclischen Doppelbindung



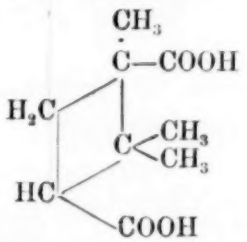
bei Anwendung von Platinmohr als Katalysator zunächst 2 At. H aufnimmt und zwar in der Seitenkette, wie aus Vavons Versuchen hervorgeht[1]); Vavon erhielt aus diesem Dihydrolimonen ein Nitrosochlorid. Aus diesen und den oben angegebenen Gründen könnte man annehmen, daß beim β-Caryophyllen und auch beim γ-Caryophyllen die beiden Wasserstoffatome an die extracyclische Doppelbindung des Caryophyllens treten. Wenn man sich ferner die Versuche von Jul. Schmidt mit dem Trimethyläthylennitrosit vor Augen hält und die sich hierbei abspielenden Vorgänge mit der Umwandlung des blauen β-Caryophyllennitrosits ins farblose und dessen Rückverwandlung ins blaue vergleicht, so wird man der Annahme, die N_2O_3-Gruppe in die Seitenkette des Caryophyllens zu verlegen, eine gewisse Berechtigung zuerkennen müssen.

Schließlich noch einiges über die Stellung der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen zueinander! Nach der Semmlerschen Formulierung sind im β-Caryphyllen (Semmlers Terpinolentyp) die beiden Doppelbindungen konjugiert, im γ-Caryophyllen nicht. Auf diesen Punkt habe ich in der Einleitung bereits hingewiesen, auch auf den Semmlerschen Versuch, aus dem hervorgeht, daß α,β-Caryophyllen mit Natrium und Alkohol kein Dihydroprodukt gibt.[2]) In Gemeinschaft mit Herrn Hacker untersuchte ich das Verhalten von α,β- und γ-Caryophyllen gegen Natrium und Amylalkohol. In beiden

[1]) Compt. rend. **152**, 1675 (1911).
[2]) Ber. **36**, 1037 (1903).

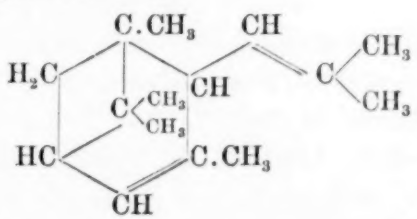
Fällen konnte keine Hydrierung festgestellt werden. Daraus schließe ich, daß eine konjugierte Doppelbindung im β-Caryophyllen nicht vorhanden sein dürfte. Ändert man nun die Semmler-Bussesche Formel dementsprechend ab, so wird nur diese eine Formel den Tatsachen gerecht:

Eine solche Formel wäre außer anderem schwer mit dem Semmlerschen Oxydationsprodukte, der Caryophyllensäure

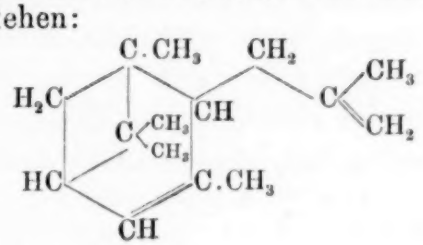


in Einklang zu bringen.

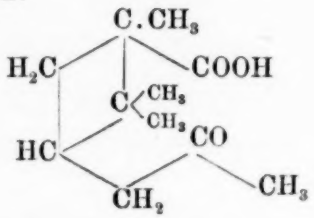
Nun hat Busse die Semmlersche Formeln auf Grund der Ruzickaschen Isoprentheorie abgeändert, ohne neues experimentelles Material beizubringen. Ändert man die alte Semmlersche Formel für das β-Caryophyllen in der Weise ab, daß die Doppelbindungen nicht in Konjugation stehen, so erhält man die folgende Konstitution, welche den Ergebnissen bei der Einwirkung von Natrium und Allylalkohol auf α, β- und γ-Caryophyllen gerecht wird:



Die alte Semmlersche γ-Caryophyllenformel bleibt dann bis auf weiteres bestehen:

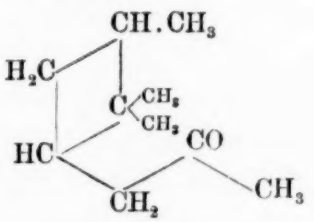


Die bei der Ozonisierung des Caryophyllens (Rohcaryophyllen) von Semmler erhaltene Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ leitet sich nach der Ansicht dieses Forschers vom Caryophyllen mit dem Limonentyp ab, d. h. vom γ-Kohlenwasserstoffe, die Ketokarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ dagegen vom Terpinolentyp, d. h. vom β-Caryophyllen; dieser Säure schreibt Semmler die folgende Konstitution zu:

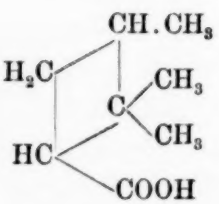


Als dem γ-Caryophyllen zugehörig werden noch folgende Oxydationsprodukte von ihm genannt:

das Keton $C_{10}H_{18}O$:



und die Säure $C_8H_{14}O_2$:



Die Ketokarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ läßt sich ungezwungen nicht von einem β-Caryophyllen ableiten, wie ich es formuliere. Dem ist aber entgegen zu halten, daß Semmler bei seinen Ozonisierungsversuchen von einem Rohcaryophyllen ausging, das neben α- und β-Caryophyllen ziemlich sicher ein drittes Sesquiterpen (γ-Caryophyllen) enthielt; dieser Ansicht ist auch Semmler. Wie sich ein Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen bei der Spaltung der Ozonide verhält, ist schwer zu überblicken; gibt doch Semmler an, daß er bei der Ozonisierung von α-Caryophyllen (= Humulen aus Hopfenblütenöl)[1]) Spaltungsprodukte erhalten hat, die qualitativ und quantitativ von den

[1]) Ber. **44**, 3657 u. ff.

aus dem Rohcaryophyllen gewonnenen verschieden waren. Bei der Hydrierung von α,β- und γ-Caryophyllen nach der Paalschen Methode sind wir zu Dihydrocaryophyllenen gelangt, Semmler bei Anwendung von Platinmohr zu einem Tetrahydroprodukt; dagegen konnte weder α,β-Caryophyllen, dargestellt aus einem gut vorgereinigten Caryophyllen, dessen niedrigstsiedende und höchstsiedende Anteile weggelassen wurden, noch das γ-Caryophyllen durch Natrium und Amylalkohol bei einer Temperatur von etwa 160° hydriert werden. Der negative Ausfall der Hydrierungsversuche scheint mir für eine Lage der Doppelbindungen im β-Caryophyllen zu sprechen, die keine konjugierte sein kann.[1])

Versuchsteil

I. Caryophyllen

Dehydrierung mit Schwefel (bearbeitet von E. Ober)

Wie Vesterberg bei der Abietinsäure und besonders Ruzicka bei verschiedenen Terpenverbindungen mit Erfolg Schwefel als Dehydrierungsmittel anwandten, so ließen wir auf 35 g Caryophyllen[2]) nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{24} + 3\,S = C_{15}H_{18} + 3\,H_2S$$

16,5 g gepulverten Schwefel einwirken. Bei einer Temperatur von 130—140° löste sich der geschmolzene Schwefel in dem Kohlenwasserstoffe; wurde nun die Temperatur allmählich gesteigert (bis auf 250°), so entwickelt sich unter Aufschäumen

[1]) Nach Fertigstellung des Manuskriptes zu dieser Arbeit erhielt ich Einsicht in zwei Arbeiten von Henderson, Robertson und Kerr, betr. die Chemie der Caryophyllenreihe (Journ. Chem. Soc. **1926**, 62; Chem. Zentralbl. **1926**, I, 1982) und von Gibson, Robertson und Swort (Journ. Chem. Soc. **1926**, 164; Chem. Zentralbl. **1926**, I, 1981), betr. die Oxydation von β-Caryophyllen usw. mit Chromylchlorid und Chromsäure. Die Untersuchungen über Caryophyllen, Cloven und Isocaryophyllenalkohol leiden an solcher Literaturunkenntnis seitens der betreffenden Verfasser, daß ich es für den Augenblick nicht für nötig halte, darauf näher einzugehen.

[2]) Das in vorliegender Arbeit benutzte Caryophyllen war uns in liebenswürdigster Weise von den Firmen Schimmel & Co. und Heine & Co. überlassen worden.

der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nach Verlauf von 6 Stdn. hatte die H_2S-Entwicklung fast ganz aufgehört. Das Reaktionsprodukt, bei 20 mm Druck destilliert, ging als rotbraunes Öl zwischen 130—160° über (Ausbeute etwa 50%). Es wurde mehrmals mit alkoholischer Kalilauge behandelt und nach der üblichen Reinigung im Vakuum über Na destilliert. Als Beispiel möge folgende Destillation bei 12 mm Druck angeführt werden:

Verlauf	100—130°	3,2 g	schwach gelblich
1. Fr.	130—135°	3 g	farblos
2. „	135—140°	4 g	„
3. „	140—150°	10,2 g	schwach gelblich
4. „	150—160°	12,3 g	„ „
5. „	160—170°	3,5 g	violett bis bräunlich

Die Fraktionen 2—5 hatten starken Petroleumgeruch, der vermutlich auf einen Schwefelgehalt zurückzuführen ist. Nach nochmaliger Destillation der Fraktionen über Na wurden die so gereinigten Destillate analysiert.

a) Die niedrigst siedende Fraktion, angenehm cymolartig riechend, Sdp. $92—95^0{}_{15\,mm}$.

0,1206 g gaben 0,3933 g CO_2 und 0,1173 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}$:		Gefunden:
C	89,47	88,94%
H	10,52	10,88 „

Die Werte stimmen auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$; Oxydationsprodukte konnten nicht gefaßt werden.

b) Die mittlere Fraktion, schwach gelblich, Sdp. 152 bis $153^0{}_{12,5\,mm}$.

Berechnet für $C_{14}H_{18}$:	$C_{15}H_{18}$:	Gefunden (im Mittel):
C 90,32	90,99	89,90%
H 9,67	9,09	9,70 „

Da eine Charakterisierung dieser Fraktion durch Nitrosylchlorid, Trinitrophenol u. a. m. nicht gelang, muß es unentschieden bleiben, ob die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{18}$ ist. Brom, in Chloroform gelöst, wurde nicht entfärbt.

c) Die höchstsiedende Fraktion vom Sdp. $173—174^0{}_{12\,mm}$. Die Verbrennung ergab Werte, die auf einen Kohlenwasserstoff

$C_{14}H_{16}$ hinwiesen. Auch hier gelang es nicht, charakteristische Derivate zu erhalten.

Katalytische Hydrierung nach Paal
(bearbeitet von E. Ober)

a) Mit Palladium

Gut gereinigtes α,β-Caryophyllen wurde in Methylalkohol gelöst, hierzu der Palladiumkatalysator gegeben, der auf Calciumcarbonat niedergeschlagen war, und diese Mischung in einer Paalschen Schüttelente mit reinem Wasserstoff behandelt. Aus den verschiedenen Hydrierungsversuchen ließ sich wie früher[1]) entnehmen, daß nur 2 Atome H an das Molekül angelagert werden: es wurden die für 2 Atome berechneten ccm Wasserstoff absorbiert. Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt die Wasserstoffaufnahme. Das nach Entfernung des Holzgeistes in der üblichen Weise gereinigte Dihydrocaryophyllen zeigte folgendes Verhalten: Sdp. $= 126_{15\,mm}$, $d_{18} = 0{,}8893$, $n_{D_{18}} = 1{,}4885$, MR. = 66,69, ber. für $C_{15}H_{26}$ = 66,60. 5 g Dihydrocaryophyllen wurden in Anlehnung an einen früheren Versuch, bei dem aus α,β-Caryophyllen das Glykol $C_{15}H_{24}O_4$ erhalten wurde, mit wäßriger, verdünnter Permanganatlösung (ber. auf eine Doppelbindung) unter Eiskühlung oxydiert. Permanganat wurde langsam verbraucht; nach etwa 20 Stunden war der Prozeß beendet. Das Reaktionsprodukt wurde in der früher angegebenen Weise weiter behandelt. Außer ganz geringen Mengen von Kaliumcarbonat und -oxalat wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl (3 g) erhalten.

0,1946 g gaben 0,6243 g CO_2 und 0,2146 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}$:		Gefunden:
C	87,29	87,50 %
H	12,71	12,34 „

Man sieht, daß das Dihydrocaryophyllen bei der Oxydation zum größten Teil unangegriffen geblieben ist.

b) Mit Nickel

Auf Bimsstein niedergeschlagenes Nickelnitrat wurde mit Soda gefällt, das Nickelcarbonat nach dem Auswaschen bei etwa 350° im Wasserstrome zu Metall reduziert. Sowohl ohne

[1]) Ann. Chem. 388, 156 (1912).

Lösungsmittel als auch in Eisessiglösung nahm bei Anwendung von Nickel als Katalysator Caryophyllen Wasserstoff nicht auf, auch dann nicht, als die Temperatur während der 14 stündigen Versuchszeit auf 110—120° erhöht wurde. Erst als die Versuchszeit auf 21 Stunden und die Katalysatormenge von 1 g auf 3 g bei Anwendung von 6 g Caryophyllen erhöht wurde, trat Hydrierung desselben zu Dihydrocaryophyllen ein. Nach der üblichen Reinigung ging der Kohlenwasserstoff in der Hauptsache bei 126—127$_{11\,mm}$[1]) über: $\alpha_D = -23{,}4°$. Die Verbrennung gab 87,04—87,15% C und 12,53—12,63% H, ber. für $C_{15}H_{26}$: 87,38% C und 12,62% H. Bromeisessig wurde sofort entfärbt.

Über die Caryophyllenglykole $C_{15}H_{24}O_4$ und $C_{10}H_{18}O_3$
(bearbeitet von E. Ober)

Glykol $C_{15}H_{24}O_4$. Früher[2]) hatte ich nachgewiesen, daß die Hauptmenge dieses Glykols die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_4$ bzw. $C_{15}H_{22}O_4$ besitzt, während nur ein kleinerer Teil des Glykols aus $C_{14}H_{22}O_4$ zu bestehen scheint.[3]) Auch diesmal wurde das Glykol, das bei 120° schmolz, der fraktionierten Krystallisation aus Ligroin und Äther unterworfen und in 3 Fraktionen zerlegt und zwar mit folgendem Ergebnisse:

	Schmp.	Zusammensetzung gef.	Ber. für: $C_{15}H_{24}O_4$	$C_{14}H_{22}O_4$
1. Frakt.	118—119,5°	67,32% C u. 8,7 % H	C 67,12	66,14 %
2. Frakt.	119—120°	67,2 „ C u. 8,50 „ H	H 8,95	8,66 „
3. Frakt.	120—120,5°	66,6 „ C u. 8,7 „ H		

Durch diese Untersuchung wird das frühere Ergebnis bestätigt.

Glykol $C_{10}H_{18}O_3$. Diese optisch inaktive Verbindung wurde bei der Oxydation von Caryophyllen mit Permanganat in Acetonlösung bei etwa 0° erhalten.[4]) Dieses Glykol und

---

[1]) Die Unterschiede in den Siedepunkten sind auf die Schwierigkeiten zurückzuführen, die den Siedepunktsbestimmungen im Vakuum eigen sind (Form des Vakuumkolbens, Destillationsgeschwindigkeit siehe v. Rechenberg, Theorie d. Gewinnung u. Trennung äth. Öle durch Destillation, Leipzig 1910, S. 477 u. ff.

[2]) Ann. Chem. **388**, 163 (1912).

[3]) Vgl. Haarmann, Ber. **42**, 1062 (1909).

[4]) Ber. **42**, 379 (1909); Ann. Chem. **369**, 53 (1909).

das von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_4$ wurden nach der Paalschen Methode mit Palladium und Wasserstoff behandelt; ein nennenswerter Wasserstoffverbrauch ließ sich nicht feststellen.

Über die Anlagerung von Brom an Caryophyllen
(bearbeitet von Bauke)

α,β-Caryophyllen. Für die Bromierungsversuche wurde als Lösungsmittel sowohl Petroläther als Tetrachlorkohlenstoff, frei von anhaftendem Wasser, benutzt. Der niedrigsiedende Petroläther wurde zur Entfernung ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch mit Kaliumpermanganat behandelt. Bei den Anlagerungsversuchen wurde eine Temperatur von ungefähr -15^0 eingehalten. Es ließ sich feststellen, daß 2 Atome Brom glatt aufgenommen wurden, ohne daß eine Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten gewesen wäre. Krystallinisch konnte das Bromierungsprodukt nicht erhalten werden. Bei der Destillation im Vakuum bei 12 mm Druck in einer CO_2-Atmosphäre machte sich starke Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar. Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurde das Bromierungsprodukt vom Lösungsmittel (Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff) befreit, wobei es als farbloses Öl zurückblieb. Der Bromgehalt wurde zu 43,16—43,4% gefunden; für $C_{15}H_{24}Br_2$ berechnet sich 43,93%. Wurde Pyridindibromidbromhydrat nach der Rosenmundschen Methode in Eisessiglösung als Bromierungsmittel angewendet, so ließ sich auch hier eine Anlagerung von 2 Atomen Brom an *α,β*-Caryophyllen nachweisen. Gibt man zum Caryophyllen die 4 Atomen entsprechende Menge Brom in Petroläther- oder Tetrachlorkohlenstofflösung, so tritt hierbei eine etwas langsamer verlaufende Entfärbung des Broms ein, jedoch unter HBr-Entwicklung.

γ-Caryophyllen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus den Mutterlaugen herausgearbeitet, die bei der Darstellung des blauen *β*-Nitrosites zurückbleiben[1]); *α* betrug $-21{,}78$ bis $-21{,}96^0$. Der Gehalt dieses Kohlenwasserstoffes an *α*-Caryophyllen überschreitet nicht 1%. Das Verhalten bei der Bromanlagerung glich dem beim *α,β*-Caryophyllen beobachteten; es

[1]) Ann. Chem. 356, 20 (1907).

wurden auch hier 2 Atome Brom glatt aufgenommen. In krystallinischer Form konnte das Bromprodukt nicht erhalten werden.

Über die Anlagerung von Mercuriacetat an Caryophyllen

An anderer Stelle[1]) habe ich über Anlagerungsverbindungen des α,β-Caryophyllens mit Mercuriacetat, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Ober dargestellt hatte, kurz berichtet. Durch Umsetzung mit Alkalihalogeniden wurden die entsprechenden Cl-, Br- und Jodadditionsverbindungen erhalten. Die Anlagerung von Mercuriacetat und die Umsetzung mit anorganischen und organischen Salzen bzw. Säuren wurden jetzt eingehender untersucht. Um sekundäre Einwirkung hierbei nach Möglichkeit zurückzudrängen, hat sich nach Beobachtung von Herrn Pack als notwendig erwiesen: 1. frisch umkrystallisiertes Mercuriacetat zu verwenden, 2. nur 2—5 g Kohlenwasserstoff auf einmal in Arbeit zu nehmen und 3. bei der Umsetzung mit Mercuriacetat die Reaktionstemperatur auf etwa -5^0 unter öfterem Auftauen der gefrorenen Masse zu halten und das Gemisch vor Lichteinwirkung tunlichst zu schützen.

α,β-Caryophyllen. Darstellung der Quecksilberacetatverbindung (Primärprodukt). 2 g Caryophyllen wurden zu einer Lösung von 3,2 g (besser 4,09) Mercuriacetat in der 10fachen Menge Wasser gegeben und in einer Glasstöpselflasche unter den eben skizzierten Bedingungen häufig kräftig durcheinander geschüttelt. Nach ungefähr $^3/_4$ Stunden schieden sich die ersten Mengen des Quecksilberanlagerungsproduktes in Form eines weißen Niederschlages ab, der bei weiterem Schütteln zunahm. Nach einer Schütteldauer von $3\,^1/_2$—4 Stunden war eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr zu erkennen. Der eiskalte Niederschlag wurde mit Eiswasser abgewaschen; eine weitere Reinigung ist wegen der klebrigen Beschaffenheit des Produktes nicht angängig. Es wurde sofort in Weingeist gelöst und die filtrierte Lösung zur Umsetzung mit Halogenalkali und anderen Verbindungen verwendet.

---

[1]) Z. f. angew. Chem. **36**, 349 (1923).

Umsetzung mit anorganischen Verbindungen
(bearbeitet von Pack)

Chlorprodukt. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde in eine unter 0° abgekühlte 10 prozent. wäßrige Kaliumchloridlösung langsam und unter stetem Umschütteln der Mischung hineingetröpfelt; Chlorkalium muß hierbei im Überschusse sein. Der pulverförmige weiße Niederschlag wurde mit Eiswasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Essigester, auch aus Benzol, kam die Verbindung glasig, amorph heraus; nur bei Winterkälte war es möglich, den Körper krystallinisch in Form farbloser, durchsichtiger Nadeln zu erhalten. Sie erweichten bei 75°, schmolzen bis auf einen Rest bei 99—100°, bei 127° trat klare Schmelze ein und bei 157° Blasenbildung, also beginnende Zersetzung. Eine Hg- und Cl-Bestimmung bestätigte die bereits früher (1923) gefundene Zusammensetzung.[1])

0,3426 g gaben 0,1058 g AgCl.
0,2988 g „ 0,1524 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{25}OHgCl$:		Gefunden:
Cl	7,76	7,64 %
Hg	43,87	43,98 „

$[\alpha]_{D_{20}} = +16{,}54°$ (2,94 % Benzollösung). Das Molekulargewicht wurde monomolekular gefunden, wie eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode (von Herrn Ober ausgeführt) zeigt: gefunden 460,5—469,2, ber. für $C_{15}H_{24}(OH)HgCl$ 457,3.

Chemisches Verhalten der Chlorverbindung

Sie wurde in Benzollösung durch wochenlange Behandlung mit metallischem Natrium bei Zimmertemperatur nicht verändert, dagegen zeigte sich eine Benzollösung empfindlich gegen Belichtung: es fiel $HgCl_2$ aus. Wurde die Chlorverbindung mit trocknem Äther, worin sie wenig löslich ist, über-

[1]) Die Zerstörung der organischen Substanz wurde nach Wöber [Z. f. angew. Chem. **33**, 63 (1920)] ausgeführt mit der Abänderung, daß etwas mehr Perhydrol und Schwefelsäure genommen wurde, als Wöber angibt; das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid (zweimalige Fällung) bestimmt [siehe Manchot, Ann. Chem. **421**, 321 (1920)].

gossen und in diese stark abgekühlte Mischung trocknes HCl-Gas eingeleitet in der Weise, wie wir es früher[1]) für die Darstellung des Caryophyllendihydrochlorides angegeben haben, so schied sich allmählich ein schwerer weißer Niederschlag, aus $HgCl_2$ bestehend, ab. Aus dem Filtrate wurden nach Abdunsten des Äthers weiße Krystalle erhalten, die gereinigt bei 69—70° schmolzen und identisch waren mit dem optisch aktiven Caryophyllendihydrochlorid (Schmp. 69—70°). Eine Chlorbestimmung zeigte auch, daß es sich um eine Verbindung $C_{15}H_{24}, 2HCl$ handelte. Der Versuch läßt erkennen, daß durch die Behandlung des Caryophyllens mit Mercuriacetat und durch die folgende Umsetzung des Primärproduktes mit KCl das immerhin etwas labile β-Caryophyllenmolekül keine Änderung erlitten hat. Wie sich das α-Caryophyllen bei der Anlagerung von Salzsäure an die Chlorverbindung verhält, bleibt eine offene Frage, da wir bis jetzt noch nicht wissen, ob der α-Kohlenwasserstoff ein festes Dihydrochlorid bildet, wie der β- und γ-Kohlenwasserstoff. Es ist wohl anzunehmen, daß das dargestellte Caryophyllenhydroxymercurichlorid aus den Quecksilberverbindungen des α- und β-Kohlenwasserstoffes zusammengesetzt ist.

Bromprodukt. Die Darstellung wurde in analoger Weise wie oben angegeben mit Kaliumbromid in wäßriger Lösung vorgenommen. Doch waren hier einige Schwierigkeiten zu überwinden. Beim Eintröpfeln des gelösten Primärproduktes in die Bromkaliumlösung schied sich die Bromverbindung nicht pulverförmig aus; es trat nur eine starke weiße Trübung auf, die ausgeäthert werden mußte. Die Bromverbindung schied sich als glasige, amorphe Masse aus. Wenn die ätherische Lösung dauernd bei 0° gehalten wurde, konnte die Verbindung in kleinen farblosen Nädelchen erhalten werden, deren Schmelzpunkt sich von dem des amorphen Produktes nur wenig unterschied. Die Verbindung erweichte bei 43°, schmolz bei 73° zu einer zähen Masse, bei 82° trat Blasenbildung und von 163° weitere Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Um den Bromgehalt zu bestimmen, wurde die Substanz mit reinem Kaliumoxyd geglüht und das Brom mit Silbernitrat gefällt.

---

[1]) Deussen-Meyer, Ann. Chem. **388**, 152 (1912).

0,2674 g gaben 0,0998 g AgBr.
0,4133 g „ 0,1927 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{25}OHgBr$:		Gefunden:
Br	15,94	15,88 %
Hg	39,98	40,20 „

$[\alpha]_{D_{18^0}} = +18{,}9^0$ (0,967 % Benzollösung), $+19{,}10^0$ (1,2344 % Essigesterlösung).

Eliminierung des Quecksilbers. Die Bromverbindung in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, entfärbte 4 Atome Brom unter Abscheidung von Quecksilberbromid. Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten. Nach Entfernung des Quecksilberbromids durch Filtration ließ sich in dem zurückbleibenden braunroten, dicklichen Öle Quecksilber nicht mehr nachweisen. Auch durch Brombromkalium wurde das Quecksilber aus der Bromverbindung entfernt. Sie wurde zu diesem Zwecke in wäßriger Aufschwemmung mit einer wäßrigen Bromkaliumlösung versetzt, welche die auf 2 Atome berechnete Menge freien Broms enthielt. Das Quecksilber schied sich allmählich als $HgBr_2$ aus. Durch Ausäthern des von $HgBr_2$ befreiten Gemisches erhielten wir ein schwach gelbliches Öl, das frei von Hg war und einen Bromgehalt von 26,51 % hatte. Für eine Verbindung, $C_{15}H_{24}(OH)Br$, berechnet sich die Brommenge auf 26,54 %. Der Vorgang bei der Eliminierung des Quecksilbers wäre etwa so zu formulieren:

$$C_{15}H_{24}OHHgBr + 4\,Br = C_{15}H_{24}Br_2(OH)Br + HgBr_2$$

Hieraus ist zu schließen, daß die OH-Gruppe des Caryophyllenhydroxymercuribromids erhalten geblieben ist.

Jodprodukt. Beim Eintröpfeln des gelösten Primärproduktes in eine wäßrige KJ-Lösung fällt die Jodverbindung rein weiß aus; auf Ton getrocknet, stellt sie mikroskopisch kleine Nadeln dar. Zur weiteren Reinigung löst man das Pulver möglichst bald in Äther, trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und läßt den Äther langsam verdunsten. Es scheiden sich dann wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle aus. Die Mutterlauge gibt ebenfalls Krystalle, aber weniger gut ausgebildete. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Benzol, auch Essigester oder Chloroform mehrmals umkrystallisiert: Schmp. 146,5°. Wird die Substanz höher erhitzt, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von rotem

Quecksilberjodid. Unter dem Mikroskop erwies sich die Verbindung als einheitlich. In Isomere war sie nicht zu zerlegen. Die Ausbeute an der Jodverbindung (vorgereinigt: Schmelzpunkt 144,5°) fiel je nach der in Arbeit genommenen Menge Caryophyllen bei entsprechenden Mengen Mercuriacetat verschieden aus, wie die folgende Tabelle zeigt:

1.	2 g	Caryophyllen	gaben	3,8 g	Jodprodukt	=	etwa	70 %	der	Theorie
2.	5 g	„	„	8,7 g	„	=	„	65 „	„	„
3.	6 g	„	„	9,7 g	„	=	„	60 „	„	„
4.	10 g	„	„	12,8 g	„	=	„	46 „	„	„

Die Tabelle läßt erkennen, daß es vorteilhaft ist, mit kleinen Mengen Ausgangsöl zu arbeiten.

Die Elementaranalyse[1]) gab auf $C_{15}H_{24}OHHgJ$ stimmende Werte:

0,3270 g gaben 0,3938 g CO_2 und 0,2660 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{25}OHgJ$:		Gefunden:
C	32,80	32,84 %
H	4,41	4,52 „

$[\alpha]_{D_{18°}} = +22{,}39°$ (3,717 % Benzollösung). Nach einer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) zu schließen, verhält sich die Verbindung monomolekular: gefunden 545—551, ber. für $C_{15}H_{24}OHHgJ$ 548,7.

Chemisches Verhalten. Wird diese Jodverbindung in Chloroform oder Benzol gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise eine verdünnte Bromlösung im gleichen Lösungsmittel gegeben, so macht sich sofort eine Rosafärbung der Mischung bemerkbar und geht bei weiterem Zusatze von Brom in Tiefviolett über; die Färbung rührt von ausgeschiedenem Jod her. Wurde in die absolut ätherische Lösung der Jodverbindung trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so schieden sich Quecksilber und Jod als HgJ_2 und $HgCl_2$ aus. Caryophyllendihydrochlorid konnte aus dem Reaktionsgemische nicht gewonnen werden.

Fluorprodukt. Das in Weingeist gelöste Primärprodukt wurde wie üblich in eine wäßrige Kaliumfluoridlösung gegeben; es entstand nur eine weißliche Trübung. Durch Aussalzen der Mischung wurde eine harzartige zähe Masse erhalten, die beim Verreiben mit Petroläther zu einem weißen Pulver er-

[1]) Mittels Bleichromates ausgeführt.

starrte. Gegen Temperaturerhöhung war es recht empfindlich; aus Lösungen in Benzol oder Essigester kam es, auch bei Anwendung von Kälte, immer nur als amorph glasige Masse heraus. Die Substanz begann bei 60° zu erweichen, bildete bei 78° eine zähe Schmelze, die bei gesteigerter Temperatur flüssiger wurde, um sich dann weiter unter Blasenentwicklung zu zersetzen. Qualitativ konnte Fluor nur in der Weise nachgewiesen werden, daß die Substanz mit reinem Kalk und Natriumsuperoxyd im Porzellantiegel erhitzt wurde, wobei das Quecksilber verdampfte. In dem aus Calcium-, Natriumfluorid und überschüssigem Kalk bestehenden Rückstande ließ sich das Fluor nach den bekannten Reaktionen nachweisen. Um das Halogen quantitativ zu bestimmen, wurde die von Herrn Kessler und mir früher angewandte Lenzsche Methode[1]) angewendet, die im wesentlichen darin besteht, daß ein kleiner Platintiegel (Fingerhuttiegel), gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz und reinem Kalk, umgekehrt in einem größeren Platintiegel gestellt wird, der mit Kalk voll angefüllt wird. Das Ganze wird dann langsam zum Glühen gebracht. Das gebildete Fluorcalcium bleibt nach dem Behandeln der mit Wasser aufgeweichten Masse und Zusatz von überschüssiger Essigsäure unlöslich zurück und als solcher gewogen. Im vorliegenden Falle wurden statt der Platintiegel zwei verschieden große Porzellantiegel benutzt, die im Muffeloffen erhitzt wurden. Dann folgte die bekannte Bestimmung des Fluors als CaF_2.

0,1534 g gaben 0,0811 g HgS.
0,7624 g „ 0,0567 g CaF_2.

Berechnet für $C_{15}H_{25}OHgF$:		Gefunden:
Hg	45,51	45,65 %
F	4,31	4,42 „ [2])

$[\alpha]_{D_{20}^{\circ}} = +15{,}26^{\circ}$ (1,42 % Benzollösung). Die Fluorverbindung in Benzol gelöst, entfärbt 4 Atome Brom unter Abscheidung von $HgBr_2$ (und HgF_2?).

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **115**, 3 (1907); H. Kessler, Inaug.-Diss. Leipzig 1906.

[2]) Da nach der Lenzschen Methode regelmäßig 0,8 % F zu wenig gefunden wird, so wurde dieser Fehler hierbei berücksichtigt; bei geringen Fluormengen scheint der Faktor 0,8 % ein wenig zu hoch zu sein.

Über eine Carbonatverbindung

Wie aus vorstehendem ersichtlich, reagieren die einbasischen Halogenwasserstoffsäuren mit Einschluß der Flußsäure, die eine Mittelstellung zwischen ein- und zweibasischen Säuren einnimmt[1]), mit dem Caryophyllenquecksilberprodukte in der folgenden Weise:

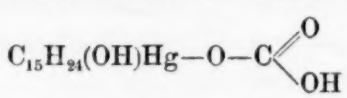
$$C_{15}H_{24}(OH)HgCH_3COO + K\,hal = C_{15}H_{24}(OH)Hg\,hal + CH_3COOK$$

Bei den mehrbasischen Säuren sind die Verhältnisse weniger übersichtlich. Die Umsetzung des Primärproduktes mit der zweibasischen Kohlensäure verlief folgendermaßen. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde zu einer 5 prozent. wäßrigen Kalibicarbonatlösung gegeben. Eine Fällung entstand nicht, nur eine starke Trübung. Durch Aussalzen der trüben Flüssigkeit ließ sich das Umsetzungsprodukt als weißes, körniges Pulver gewinnen, das durch Verreiben mit Petroläther und Ligroin gereinigt wurde. Die Löslichkeit dieser Verbindung in den organischen Lösungsmitteln war gering, ebenso in Wasser und in Laugen. Zwecks weiterer Reinigung wurde die Substanz mit Äther und mit Benzol wiederholt ausgezogen, es verblieb ein weißes, körniges Pulver, das bei etwa 188° u. Z. schmolz.

0,2102 g gaben 0,2531 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
0,2430 g „ 0,1460 g HgS.

Berechnet für $C_{32}H_{50}O_8Hg_3$:		Gefunden:
C	32,98	32,84 %
H	4,33	4,53 „
Hg	51,69	51,78 „

Zur Erklärung dieser komplizierten Formel nehmen wir an, daß sich in der ersten Phase der Umsetzung des Primärproduktes mit dem Bikarbonat das normale Produkt



bildet. Da das Primärprodukt wegen seiner physikalischen Beschaffenheit noch Mercuriacetat eingeschlossen hält, so geht in der zweiten Phase die Umsetzung vermutlich in folgender Weise vor sich:

[1]) Deussen, Z. f. anorg. Chem. **44**, 427 (1905).

$$2\,C_{15}H_{24}(OH)Hg{-}O{-}C(=O)OH + Hg(CH_3COO)_2$$

$$= C_{15}H_{24}(OH)Hg{-}O{-}C(=O)O{-}HgOC(=O)O\,.\,Hg(OH)C_{15}H_{24} + 2\,CH_3COOH$$

Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln ließ sich eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführen. Mit Salzsäure übergossen, entwickelt die Verbindung schwach Kohlensäure. Ähnliche organische Quecksilberverbindungen sind von Koten und Adams dargestellt worden: Methylmercuridicarbonat und p-Tolylmercuricarbonat.[1])

Umsetzung mit alkoholischer Schwefelsäure

Fügt man die alkoholische Lösung des Primärproduktes zu stark verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, so entstand nur eine weißliche Trübung, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Äthers blieb eine amorphe Masse, die aus organischen Lösungsmitteln immer nur ölartig herauskam. In Berührung mit Petroläther erstarrte das Öl zu einer weißen körnigen, amorphen Masse, die bei 122° u. Zers. schmolz. Schwefel war nicht nachweisbar.

0,1221 g gaben 0,0621 g HgS = 47,76% Hg, ber. für $C_{15}H_{24}OHg$ = 47,67%.

Das Molekulargewicht ist, nach der Gefriermethode bestimmt, in Benzol monomolekular: gefunden 433,6 und 440, berechnet für $C_{15}H_{24}OHg$ 420,8. $[\alpha]_{D_{22}^0} = +44{,}8^0$ (0,7569% Benzollösung). Die Umsetzung des Primärproduktes mit verdünnter Schwefelsäure geht vermutlich so vor sich:

$$C_{15}H_{24}(OH)HgCH_3COO + H_2SO_4 = C_{15}H_{24}HgO + CH_3COOH + H_2SO_4$$

Umsetzung mit Phosphorsäure

Es wurde eine alkoholische Lösung von Phosphorsäure im Überschusse angewandt. Die weiße Trübung, die beim Zu-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2764 (1924); Chem. Zentralbl. **1925**, I, 1069.

sammenbringen der Phosphorsäure mit dem Primärprodukte entstand, wurde ausgeäthert und der Äther verdunstet. Auch dieses Umsetzungsprodukt konnte nur als amorphe weiße Masse erhalten werden, die bei 84—85° zähflüssig schmolz, bei 110° wurde die Schmelze klar unter beginnender Zersetzung.

0,3410 g gaben 0,1542 g HgS.
0,4320 g „ 0,0902 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_5PHg$:		Gefunden:
Hg	38,67	38,98 %
P	5,98	5,82 „

Nach dem Analysenergebnisse ist das Umsetzungsprodukt so zu formulieren: $C_{15}H_{24}(OH)Hg—O—PO_3H_2$. Demnach ist nur ein Wasserstoffatom der dreibasischen Phosphorsäure in Reaktion getreten, wofür auch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode spricht: gefunden 526 und 530,7, berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgPO_4H_2$ 518,8°. $[\alpha]_{D_{28}^0} = +66{,}52°$ (0,8195 % Benzollösung).

Zusammenstellung der $[\alpha]_D$-Werte der Halogenverbindungen (in Benzol).

Fluorverbindung	+15,26°
Chlorverbindung	+16,54°
Bromverbindung	+18,90°
Jodverbindung	+22,39°

Die Zusammenstellung zeigt deutlich die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens vom Atomgewichte des gebundenen Halogens.

Umsetzung mit organischen Verbindungen (bearbeitet von Hacker)

Umsetzung mit Oxalsäure. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Oxalsäure in 50 % Weingeist gegeben. Der ausfallende weiße Körper ließ sich leicht absaugen und wurde mit wäßrigem Weingeist ausgewaschen. Er war leicht löslich in Pyridin, schwerer in siedendem Chloroform. Zur Reinigung wurde er mit siedendem Aceton ausgezogen und das in Aceton unlösliche in siedendem Chloroform gelöst. Die Lösung schied beim Verdunsten Krystalle in Form kleiner Nadeln aus, die bei 179° u. Zers. schmolzen.

0,1270 g gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.
0,1037 g „ 0,0683 g HgS.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5Hg_2$:		Gefunden:
C	28,77	28,89 %
H	3,41	3,57 „
Hg	56,55	56,77 „

Die Analysen weisen auf eine Verbindung $C_{15}H_{24}HgO . Hg(COO)_2$; sie zeigt eine analoge Zusammensetzung wie das von Manchot aus dem Safrol dargestellte Quecksilberanlagerungsprodukt $C_{10}H_{10}O_2 . HgO . HgCl_2$. Das Oxalsäureprodukt verhält sich chemisch folgendermaßen: Das Quecksilber tritt bei Zimmertemperatur mit Natronlauge, Ammoniak oder Schwefelammon nicht in Reaktion. Wurde die Verbindung mit verdünnter Salzsäure mäßig erwärmt, so zersetzte sie sich, und auf der Flüssigkeit schied sich ein Öl ab, der nach Reinigung durch Vakuumdestillation bei der Verbrennung Werte ergab, die auf ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ stimmten. Wurde diese salzsaure Lösung nach Abstumpfen der Säure durch Ammoniak mit Sodalösung gekocht, so ließ sich im Filtrat Oxalsäure sicher nachweisen.

Umsetzung mit Zimtsäure (Schmp. 133°)

Da wir bei der Umsetzung des Primärproduktes mit zimtsaurem Natrium keine durchsichtigen Ergebnisse erhielten, benutzten wir freie Zimtsäure, in Weingeist gelöst. Bei Vermischen dieser Lösung mit der des Primärproduktes in gleichem Lösungsmittel trat keine Fällung ein. Nach 12 stündigem Stehen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur hatte sich in langen Nadeln ein krystallinischer Körper ausgeschieden, der aus Essigester langsam umkrystallisiert wurde: Schmp. 154° u. Zers. und Quecksilberabscheidung.

0,1309 g gaben 0,2074 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.
0,1985 g „ 0,1014 g HgS.

Berechnet für $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$:		Gefunden:
C	43,26	43,22 %
H	4,18	4,39 „
Hg	43,81	44,00 „

Es liegt demnach eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}HgO . Hg(C_6H_5CH:CHCOO)_2$ vor; sie ist dem Oxalsäureprodukt analog zusammengesetzt. $[\alpha]_D = -21{,}68°$ (1,15% Essigesterlösung), Molekulargewicht (in Benzol nach der Gefriermethode) = 892—940, berechnet für $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$ 915,2.

Das Zimtsäureprodukt verhält sich also monomolekular. Das Quecksilber wird weder durch Natronlauge noch durch Ammoniak oder Schwefelammon bei Zimmertemperatur ausgefällt.

γ-Caryophyllen.[1]) Darstellung des Anlagerungsproduktes mit Mercuriacetat. Das aus den Mutterlaugen bei der β-Nitrositdarstellung gewonnene γ-Caryophyllen drehte 21,66 bis 22,11 nach links und enthielt nur noch geringe Mengen α-Caryophyllen.[2]) Die Gewinnung des Primärproduktes wurde zuerst in gleicher Weise, wie bei α,β-Caryophyllen angegeben, vorgenommen. Die Ausbeute an dem Anlagerungsprodukte fiel aber recht gering aus, erhöhte sich, wenn der Kohlenwasserstoff im Überschusse angewendet wurde. Das Primärprodukt war ein lockeres weißes Pulver, das beim Aufbewahren in eine klebrig zähe Masse überging; krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Das frisch dargestellte, durch Petroläther gereinigte Produkt wurde analysiert.

0,2844 g gaben 0,4418 g CO_2 und 0,3031 g H_2O.
0,3424 g „ 0,1660 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgCH_3COO$:		Gefunden:
C	42,43	42,38 %
H	5,87	5,92 „
Hg	41,72	41,79 „

Die Umsetzuug dieses γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetates mit Halogenalkali und organischen Verbindungen wurde in analoger Weise, wie es bei den entsprechenden Verbindungen des α,β-Caryophyllens angegeben ist, vorgenommen.

Umsetzung mit Halogenalkali

Chlorprodukt. Es krystallisiert in zarten farblosen Nadeln vom Schmp. 94°, ist löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, weniger in Äther.

0,1987 g gaben 0,2749 g CO_2 und 0,1911 g H_2O.
0,2874 g „ 0,1737 g HgS.
0,2644 g „ 0,0812 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgCl$:		Gefunden:
C	37,78	37,74 %
H	5,30	5,38 „
Hg	42,25	42,35 „
Cl	7,46	7,60 „

[1]) Von den Herren Pack (anorganische Verbindungen) und Hacker (organische Verb.) bearbeitet. [2]) Ann. Chem. **356**, 21 (1907).

Bromprodukt, Es besteht aus zarten farblosen Nadeln vom Schmp. 99° u. Zers.

0,2448 g gaben 0,3219 g CO_2 und 0,2247 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgBr$:		Gefunden:
C	35,88	35,84 %
H	5,02	5,10 „

Jodprodukt. Ebenfalls zarte weiße Nadeln, die bei 96° nach vorherigem Erweichen zähflüssig schmelzen.

0,3264 g gaben 0,1388 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgJ$:		Gefunden:
J	23,13	22,99 %

$[\alpha]_{D_{21}^0} = -9{,}29°$ (3,798% Benzollösung). Die Jodverbindung durch fraktionierte Krystallisation mit zwei Isomeren zu zerlegen, gelang nicht.[1]) Durch Einwirkung von überschüssiger Jodjodkaliumlösung auf die Jodverbindung, die in wäßrigem Alkohol gelöst war, wurde das Quecksilber aus der Verbindung entfernt und es blieb nach Reinigung mit Petroläther und mit Chloroform eine in farblosen Tafeln krystallisierende Substanz zurück, die folgenden Jodgehalt zeigte:

0,1223 g gaben 0,0827 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)J$:		Gefunden:
J	36,46	36,56 %

Dieser jodhaltige Körper schmolz bei 58° zu einer zähen Schmelze, die bei 75° unter schwacher Zersetzung klar wurde.

Umsetzung mit Cyankalium

Das Primärprodukt gab mit Cyankalium, gelöst in Wasser, einen weißen flockigen Körper, der aus Essigester umkrystallisiert wurde; ein kleiner Anteil war darin nicht löslich (s. w. u.). Die Essigesterlösung schied an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte lange vierkantige Säulen in Büschelform, die bei 134° u. Zers. schmolzen.

0,1526 g gaben 0,0784 g HgS.
0,1704 g verbrauchten 5,3 ccm N bei 18,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{25}ONHg$:		Gefunden:
Hg	44,79	44,29 %
N	3,13	3,4 „

[1]) Vgl. Balbiano-Paolini, Ber. **35**, 2994 (1902); **36**, 3575 (1903); **42**, 1502 (1909); **48**, 394 (1915); Chem.-Ztg. **1901**, 932.

Die Zusammensetzung ist demnach $C_{15}H_{24}(OH)HgCy$; $[\alpha]_D = +9{,}68^0$ (3,06 % Essigesterlösung). Bei der Zimmertemperatur wirkten weder Natronlauge noch Ammoniak auf die Verbindung ein. Eine kühl gehaltene ätherische Lösung nahm die auf 4 Atome berechnete Menge Jod ohne Entwicklung von Jodwasserstoff auf. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum blieb neben einer öligen Masse rotes Quecksilberjodid zurück.

Löst man die Cyanquecksilberverbindung in NH_3-haltigem Essigester und leitet H_2S ein, so fällt das gesamte Quecksilber als HgS aus. Das Filtrat wird von Essigester und Schwefelwasserstoff befreit; der ölige Rückstand ging bei $124—125^0{}_{15\text{ mm}}$ über.

0,1747 g gaben 0,5647 g CO_2 und 0,1816 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,16	88,18 %
H	11,84	11,66 „

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Cyanprodukt ist demnach der Ausgangskohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ zurückgebildet worden.

Wie erwähnt, löste sich das Roh-Cyanprodukt nur teilweise in kaltem Essigester. Der unlösliche Anteil (2—5 % betragend), wurde durch siedenden Ester ziemlich vollständig in Lösung gebracht. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung schied sich ein fein krystallinischer Körper aus, der unter dem Mikroskop ein einheitliches Aussehen hatte und bei 156° u. Zers. schmolz.

0,1850 g gaben 7,3 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,1634 g „ 0,1111 g HgS.

Berechnet für $C_{17}H_{24}ON_2Hg_2$:		Gefunden:
N	4,16	4,46 %
Hg	59,57	58,61 „

Trotz des etwas zu niedrig gefundenen Hg-Gehaltes ist anzunehmen, daß dieser Körper die Zusammensetzung $C_{15}H_{24} \cdot HgO \cdot HgCy_2$ besitzt, analog der des Oxalsäure- und Zimtsäureproduktes. Quecksilber wird durch Ammoniak oder Natronlauge nicht ausgefällt.

Über die Nitrosite der optisch aktiven Caryophyllene (bearbeitet von Bauke)

Das blaue β-Nitrosit

Verhalten gegen Mercuriacetat. Das eine Mal wurde eine konzentrierte Lösung des Nitrosits in Chloroform und eine wäßrige Lösung von Mercuriacetat benutzt, das andere Mal eine Aufschwemmung von feingepulvertem Nitrosit in absolutem Weingeist und wäßrige Mercuriacetatlösung. Diese Gemische wurden tagelang geschüttelt; das Nitrosit färbte sich grünblau, wurde im übrigen unverändert wiedergewonnen.

Umsetzung mit Lösungen von Kali in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln

Die Umsetzung geht nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\ONO\end{matrix} + KO{-}R = C_{15}H_{24}\begin{matrix}NO\\O{-}R\end{matrix} + KNO_2$$

Die Versuchsanordnung ist früher bereits angegeben.[1])

Methylalkohol. Bei der Umsetzung in diesem Lösungsmittel bilden sich, wie a. a. O. angegeben, zwei isomere Methoxykörper: der eine vom Schmp. 152° in überwiegender Menge, der andere vom Schmp. 138°. Die Ausbeute an beiden betrug 63%; ob der Holzgeist 80 oder 100% war, hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute. Wichtig dagegen ist, daß die Aufschlämmung des Nitrosits im Holzgeist bei 0° gehalten wird und diese Temperatur auch bei Zusatz der Lauge nicht überschritten wird. Das optische Drehungsvermögen der beiden Isomeren in Benzol wurde neu bestimmt; eine Zusammenstellung der $[\alpha]_D$-Werte der verschiedenen Alkoxyverbindungen findet sich am Schlusse dieses Abschnittes. Von dem 152er Körper wurde noch festgestellt, daß er in warmer, verdünnter Salzsäure nicht löslich ist, dagegen in konzentrierter Säure, aus der er beim Ausfällen mit Wasser unverändert wieder herauskommt. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt.

Äthylalkohol. Der ausreichend gereinigte Äthoxynitrosokörper schmilzt bei 165° o. Zers.; ein Isomeres wurde nicht

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 329 (1914).

beobachtet. Die Verbindung wurde auf ihr Verhalten gegen Brom und gegen Salzsäure geprüft.

Bromprodukt. Zu einer Lösung von 1 g Alkoxykörper in 20 g CCl_4 wurde bei -5^0 die auf 2 Atome berechnete Menge Brom, ebenfalls in CCl_4 gelöst, gegeben; es trat sofortige Entfärbung des Broms ein. Es fiel ein gelblicher, leicht verschmierender Körper aus, der schnell abgenutscht, mit CCl_4 ausgewaschen und darauf aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nadeln vom Schmp. 134,5° u. Zers.

0,1689 g gaben 0,1441 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{29}Br_2NO_2$:		Gefunden:
Br	36,45	36,1 %

Die Zusammensetzung des Körpers ist demnach

$$C_{15}H_{24}Br_2\begin{cases}NO\\OC_2H_5\end{cases}$$

er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wirkt zersetzend: In absolutem Äther ist der Dibromid gegen metallisches Natrium bei Zimmertemperatur beständig; $[\alpha]_{D_{20^0}} = +85{,}62^0$ (in Benzol).

Salzsäureverbindung. Der Äthoxynitrosokörper ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, ganz im Gegensatze zu der Methoxyverbindung vom Schmp. 152°. Wird die Äthoxyverbindung in absolutem Äther gelöst, diese Lösung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt und das Reaktionsgemisch dann verschlossen 24 Std. bei 0° stehen gelassen, so bleibt nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum ein zähes Öl zurück, das aus absolutem Alkohol in langen verfilzten Nadeln vom Schmp. 137° u. Zers. herauskommt.

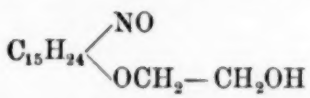
0,1384 g gaben 0,0629 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}HCl\cdot NO\cdot OC_2H_5$:		Gefunden:
Cl	11,25	11,5 %

Es handelt sich also um das Salzsäureanlagerungsprodukt eines Äthoxynitrosocaryophyllens. Ausbeute betrug 44%. Die Salzsäureverbindung scheint inaktiv zu sein, im Gegensatz zu dem Ausgangskörper, dem Äthoxynitrosocaryophyllen, das ein $[\alpha]_D$ von $+217{,}13^0$ hat.

Versuche, an den Äthoxynitrosokörper, gelöst in trockenem Schwefelkohlenstoff, Jod (1—2 Atome) anzulagern, verliefen negativ; der Ausgangskörper wurde unverändert wiedergewonnen.

Äthylenglykol.[1]) Die Ausbeute an dem Äthylenglykoxynitrosokörper wurde gegen früher bis auf 80% der Theorie erhöht. Die Erhöhung gelingt nur dann, wenn die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch ausgeschlossen wird. Das Umsetzungsprodukt wurde auf folgende Weise in 2 Isomere zerlegt. Eine kalt gesättigte Lösung in Essigester läßt man ganz langsam verdunsten. Zuerst scheidet sich der schon früher erhaltene Körper vom Schmp. 132° in Würfeln oder Plättchen aus: $[\alpha]_D = +97{,}5°$ (früher +88,97°). In den Mutterlaugen reichert sich das zweite Isomere an in Form zarter, weißer Nadeln vom Schmp. 156—157° o. Z.: $[\alpha]_{D_{19°}} = +151{,}3°$ (3,1% Benzollösung). Dieses stärker drehende Isomere wird als *a*-Modifikation bezeichnet und das schwächer drehende ($[\alpha]_D = +97{,}5°$) als *b*-Modifikation. Alle beide Modifikationen sind in konzentrierter Salzsäure nahezu unlöslich, nehmen aber in Chloroform- oder Tetrakohlenstofflösung je 2 Atome Brom auf; in krystallinische Form konnten die Bromprodukte nicht gebracht werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung der *b*-Modifikation in Benzollösung ergab einfaches Molekulargewicht. Der Äthylenglykoxynitrosocaryophyllen wäre zu formulieren:

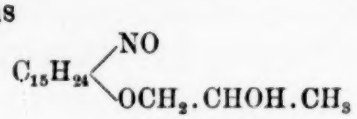


Um die primäre Alkoholgruppe nachzuweisen, wurde die *b*-Modifikation benutzt, da diese in größeren Mengen erhältlich war. Versuche, die OH-Gruppe mit Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid oder mit Phthalsäure in Reaktion zu bringen, verliefen negativ. Mit Phenylisocyanat trat sowohl bei der *a*- wie bei der *b*-Modifikation unter Erwärmung Reaktion ein unter Bildung einer amorphen Verbindung, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war; in krystallinische Form konnte sie nicht gebracht werden. N-Analysen deuteten

[1]) Das Ausgangsmaterial Äthylenglykol war uns von Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

darauf hin, daß Carbanil sich mit dem Glykoxykörper zu einem Phenylcarbaminsäureester verbunden hatte. Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf den Glykoxykörper in wasserfreiem Xylol wurde ein pulveriges Kaliumsalz erhalten, das wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ungereinigt analysiert wurde. Die Bestimmung ergab 12,8% K, für ein K-Salz des Äthylenglykoxynitrosocaryophyllens = $C_{17}H_{28}NO_3K$ berechnet sich der Prozentgehalt auf 11,74%. 0,6 g dieses trockenen Kaliumsalzes, in 5 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt, wurden mit dem Doppelten der theoretischen Menge Jodmethyl in Reaktion gebracht. Es entstand ein geruchloses Öl, von dem ohne weitere Reinigung eine Methoxybestimmung nach Zeisel gemacht wurde. Sie ergab 9% OCH_3, theoretisch 10,03%.

α-Propylenglykol. Es wurde inaktives *α*-Propylenglykol vom $Sdp._{765\ mm}$ 188° benutzt. Die Umsetzung mit *β*-Nitrosit dauerte 4 Tage. Die Ausbeute betrug nur 20%. Durch Reinigung aus Benzol ließ sich der Körper in zwei Isomere zerlegen: *a*-Modifikation krystallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 132° und $[\alpha]_{D_{16}^{\circ}} = +139{,}8^{\circ}$ (in Benzol), die *b*-Modifikation bestand aus tafelförmigen Prismen vom Schmp. 146° o. Zers. und $[\alpha]_{D_{23}^{\circ}} = +126{,}9^{\circ}$ (in Benzol). N-Bestimmungen zeigten, daß es sich um zwei Isomere des *α*-Propylenglykoxynitrosocaryophyllens



handelt.

a-Modif.: 0,2160 g gaben 8,2 ccm N bei 20° und 760 mm.
b-Modif.: 0,1180 g „ 4,5 ccm N bei 18° „ 758 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{31}NO_3$:	Gefunden: *a*-Modif.	*b*-Modif.
N	4,53	4,42	4,46 %

Allylalkohol.[1]) Die Ausbeute an dem Allyloxynitrosokörper konnte von 29% auf etwa 58% erhöht werden, wenn der Allylalkohol durch Bariumoxyd vom Wasser befreit wurde. Der Siedepunkt lag dann bei $96^{\circ}{}_{753\ mm}$. Die Umsetzung mit

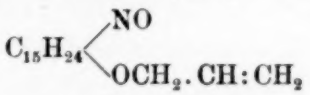
[1]) Das Ausgangsmaterial Allylalkohol war uns von Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Das Arbeiten mit Allylalkohol war trotz aller Vorsichtsmaßregeln ein sehr lästiges.

β-Nitrosit war, wenn wasserfreier Alkohol benutzt wurde, in 2 Stunden beendet. Der aus Weingeist gereinigte Allyloxykörper krystallisierte in langen, hexagonalen Säulen vom Schmp. 136° o. Z.

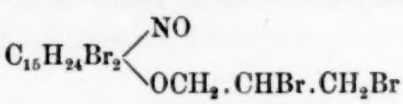
0,2310 g gaben 10,0 ccm N bei 23° und 759 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{29}NO_2$:		Gefunden:
N	4,81	4,99 %

Es lag mithin das erwartete Allyloxynitrosocaryophyllen



vor; $[\alpha]_D = +220{,}88°$ (3,1 % Benzollösung). Die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, etwas löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung wird ohne Bromwasserstoffentwicklung addiert. Es wurde ermittelt, daß der Allyloxykörper, gelöst in Petroläther, 4 Atome Brom glatt addiert, 5 Atome nach etwas längerer Einwirkung, aber auch dann ohne HBr-Entwicklung. Ob man 1 oder 5 Atome Brom auf den Körper einwirken ließ, war für die Zusammensetzung des Bromproduktes gleich; in allen Fällen wurden Werte erhalten, die auf ein Tetrabromid schließen ließen. Die farblosen bis gelben amorphen Bromierungsprodukte wurden nur mit Petroläther ausgewaschen, getrocknet und so analysiert. Der Bromgehalt wurde wechselnd von 52,11 bis 53,65 % gefunden. Ein Tetrabromid von der Zusammensetzung $C_{18}H_{29}Br_4NO_2$ erfordert 53,35 % Br. Wurde eine Lösung von 0,178 g des farblosen trockenen Tetrabromids (Bromgehalt 52,11 %) in 99 % Weingeist mit 0,2 g $AgNO_3$ (= 4 At. Ag), ebenfalls in Weingeist gelöst, bei Zimmertemperatur versetzt, so fiel sofort AgBr aus, dessen Menge zu 0,1083 g bestimmt wurde, entsprechend 2 Atomen Br. Das Filtrat von der AgBr-Fällung gab nach Zusatz weiterer Mengen Silbernitrat bei Zimmertemperatur nur Spuren von AgBr. Hiernach dürfte das Tetrabromid so konstituiert sein:



Versuche, Jod an das Allyloxynitrosocaryophyllen, gelöst in trockenem Schwefelkohlenstoff, anzulagern, verliefen negativ,

das Ausgangsmaterial wurde unverändert wiedergewonnen. — Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Größe des spezifischen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D$) der vorstehend und früher[1]) beschriebenen Alkoxynitrosoverbindungen des β-Caryophyllens, geordnet nach der Größe der optischen Drehung.

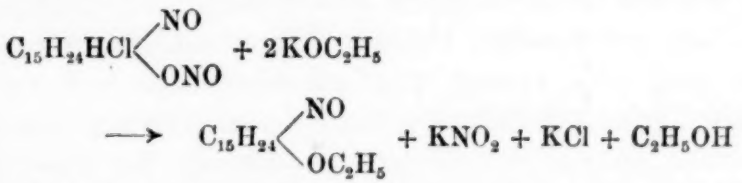
1.	Allyloxyverbindung	$C_{18}H_{29}NO_2$	$+220{,}88^0$
2.	Äthoxyverbindung	$C_{17}H_{29}NO_2$	$+217{,}13^0$
3.	Methoxyverbindung	$C_{16}H_{27}NO_2$ (a-Mod.)	$+204{,}5^0$
4.	Propoxyverbindung	$C_{18}H_{31}NO_2$	$+191{,}14^0$
5.	Benzyloxyverbindung	$C_{22}H_{31}NO_2$	$+188{,}16^0$
6.	Äthylenglykoxyverbindung . .	$C_{17}H_{29}NO_3$ (a-Mod.)	$+152{,}2^0$
7.	α-Propylenglykoxyverbindung .	$C_{18}H_{31}NO_3$ (a-Mod.)	$+139{,}76^0$
8.	α-Propylenglykoxyverbindung .	$C_{18}H_{31}NO_3$ (b-Mod.)	$+126{,}88^0$
9.	Äthylenglykoxyverbindung . .	$C_{17}H_{29}NO_3$ (b-Mod.)	$+\ 97{,}49^0$
10.	Isoamyloxyverbindung	$C_{21}H_{35}NO_2$	$+\ 90{,}73^0$
11.	Methoxyverbindung	$C_{16}H_{27}NO_2$ (b-Mod.)	$+\ 42{,}52^0$

Über die Salzsäureabspaltung aus dem β-Hydrochlornitrosit

Wie früher mitgeteilt[2]), wird das Hydrochlornitrosit aus dem blauen β-Nitrosit durch Einleiten von HCl-Gas in ätherischer Lösung in einer Ausbeute von 90% dargestellt. 1,5 g dieses Hydrochlornitrosits (Schmp. 140°) wurden in absolutem Holzgeist aufgeschlämmt und hierzu die für 2 Mol berechnete Menge KOH in Holzgeist allmählich gegeben. Die blauen Krystalle waren nach 3 Stunden verschwunden; aus der gelb gefärbten Lösung fiel ein grobkörniges Pulver aus, das aus $KNO_2 + KCl$ bestand. Aus dem Filtrat schied sich viel Öl, mit wenig Krystallen durchsetzt, ab. Die chlorfreien Krystalle schmolzen gereinigt bei 123° o. Z., $[\alpha]_D = +50{,}76^0$ (in Benzol). Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem „β-Nitrosocaryophyllen“ (Schmp. 120—121° und $[\alpha]_D = +61{,}77^0$).[3]) Wegen Materialmangels konnte eine Zeisel-Bestimmung nicht ausgeführt werden. Wurde an Stelle von Holzgeist Weingeist bei diesem Abspaltungsversuche genommen, so erhielten wir außer obigen Anteilen chlorfreie Krystalle, die, aus Weingeist

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 332 (1914).
[2]) Ann. Chem. **388**, 159 (1912); dies. Journ. **90**, 326 (1914).
[3]) Ann. Chem. **356**, 12 (1907).

umkrystallisiert, bei 125,5° o. Z. schmolzen; sie waren in konzentrierter Salzsäure löslich, entfärbten Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig nicht und schienen optisch inaktiv zu sein. Alle diese Eigenschaften stimmen mit dem Äthoxynitrosocaryophyllen (Schmp. 125,5°) überein, der sich bei der Darstellung von α-Caryophyllennitrosochlorid aus dem α,β-Kohlenwasserstoffe in den Mutterlaugen neben dem bei 165° schmelzenden, stark rechts drehenden β-Äthoxynitrosocaryophyllen vorfindet.[1]) Beim Mischen der beiden, bei 125,5° schmelzenden Körper trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein; sie sind also als identisch anzusprechen. Die Abspaltung der Salzsäure aus dem β-Hydrochlornitrosit mittels äthylalkoholischen Kalis wäre demnach in folgender Weise zu formulieren:



Auffallend ist, daß diese Äthoxynitrosoverbindung vom Schmp. 125,5° Brom nicht addiert. Eine befriedigende Erklärung dafür ist zurzeit nicht möglich.

Über das Jodprodukt des blauen β-Nitrosits

Dieses prächtig rotgefärbte Produkt wurde in fast qantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von 1 Atom Jod auf das blaue β-Nitrosit in Chloroformlösung erhalten.[2]) An Stelle von Chloroform benutzten wir diesmal trocknen Tetrachlorkohlenstoff bzw. trocknen Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Bei der Zugabe von Jod konnte keine Temperaturänderung in der Reaktionsflüssigkeit festgestellt werden, auch keine HJ-Entwicklung. Molekulargewichtsbestimmungen des reinen Jodproduktes in Benzol und in Eisessig nach der Gefriermethode ergaben folgende Werte: in Benzol 324—387 (in 0,16—1,9 prozent. Lösungen) und in Eisessig 304–310 (in 0,79–91,2 prozent. Lösungen), ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_3J$ 406,9. Das Jodprodukt ist demnach als

[1]) Ann. Chem. **374**, 111 (1910); v. Philipp, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 60 u. ff.

[2]) Dies. Journ. [2] **90**, 327 (1914).

monomolekular anzusprechen. Aus seinen Lösungen in Benzol und Eisessig kommt es unverändert wieder heraus. Diffuses Tageslicht verändert solche Lösungen nicht, im Gegensatz zum blauen β-Nitrosit. Weder durch Thiosulfat noch durch Stärkelösung läßt sich das Jod nachweisen. Metallisches Natrium ist in absolutem Äther ohne Einwirkung auf das gelöste Jodprodukt; dagegen wird durch alkoholische Silbernitratlösung das Jod als AgJ ausgefällt. Salzsäure läßt sich an das Jodprodukt unter folgenden Bedingungen anlagern. 2 g Jodnitrosit wurden in einer Waschflasche durch 30 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht; in diese Lösung, die dauernd auf -15^0 bis -20^0 gehalten wurde, ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet. Die rote ätherische Lösung schied nach wenigen Stunden einen graubraunen Niederschlag, der allmählich verschwand, als der Äther mit Salzsäuregas gesättigt war. Die Lösung erschien dann klar und rotorange gefärbt. Die Waschflasche mit dieser Lösung wurde fest verkorkt 3 Tage in den Eisschrank gestellt; der Äther darauf mittels Durchsaugens von trockner Luft entfernt. Der feste Rückstand wurde in absolutem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung schieden sich schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die aus Benzol in farblosen hexagonalen Prismen herauskamen; bei 141^0 sinterten sie unter Rotfärbung und schmolzen bei 143^0 unter Blasenentwicklung und Verfärbung von Dunkelrot in Schwarz.

0,1224 g gaben 6,9 ccm N bei 24^0 und 760 mm.
0,0978 g „ 0,0823 g [AgCl + AgJ].
0,0823 g [AgCl + AgJ] gaben, in Chloroform erhitzt, 0,0622 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{25}ClN_2O_3J$:		Gefunden:
N	6,32	6,48 %
J	28,63	28,52 „
Cl	8,00	7,77 „

Die Werte stimmen auf eine Verbindung, $C_{15}H_{24}HClN_2O_3J$, die man als Hydrochlorcaryophyllenjodnitrosit bezeichnen kann, sie verhält sich gegen Bromeisessig gesättigt; $[\alpha]_{D_{21}^0} = +3{,}82^0$ (in 1,18 prozent. Benzollösung). Es hat den Anschein, als ob bei genügender Reinheit die Verbindung inaktiv ist. Wir nehmen an, daß die Salzsäure endocyclisch gebunden ist; ob hierbei die Brückenbindung, die das Semmlersche Ringsystem auf-

weist, in Mitleidenschaft gezogen wird, können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

Im Gegensatze zum blauen β-Nitrosit ist das blaue β-Hydrochlorcaryophyllennitrosit (Schmp. 140°) nicht befähigt, Jod zu addieren. Löst man Hydrochlornitrosit in Chloroform, fügt die für 1 Atom berechnete Menge Jod in Chloroform gelöst und läßt nach 12 stündigem Stehen dieser Flüssigkeit das Lösungsmittel langsam verdunsten, so erhält man als Rückstand blaugrün gefärbte Krystalle, untermengt mit Jod. Nach Herauslösen des Jods mit Thiosulfatlösung bleiben blaue Krystalle und einige Körnchen Jod zurück. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wurde die Substanz in Form blauer Nadeln vom Schmp. 139,5° erhalten (Schmp. des Ausgangsmaterials 140°).

Als schlüssiger Beweis für die Annahme, daß in dem prächtig rotgefärbten Jodnitrosit die chromophere Gruppe, wie sie im blauen β-Nitrosit vorhanden ist, nicht mehr enthalten ist, gilt mir das spektroskopische Verhalten. Um dieses zu prüfen, wurden folgende Lösungen in Benzol von mir hergestellt:

1. eine 10 prozent. vom blauen β-Nitrosit,
2. eine 14,5 prozent. vom Jodnitrosit,
3. eine 0,25 prozent. von Jod; eine 4,5 prozent. Lösung war wegen der starken Jodfärbung nicht brauchbar.

Die genannten Lösungen wurden spektroskopisch in den bekannten Glaströgen mit planparallelen Wänden untersucht; die Schichtdicke betrug 4 mm bzw. 10,5 mm. Bemerkenswert war es schon, daß der Farbton der 14,5 prozent. Jodnitrositlösung der gleiche war wie bei der 0,25 prozent. Jodlösung. Die genannten drei Benzollösungen wurden in einem gradsichtigen Spektroskope auf ihre Absorption untersucht; außerdem wurden durch Hintereinanderschalten der Jod- und der Nitrositlösung die Absorptionsverhältnisse geprüft. Das Spektralgebiet, in welchem Absorption stattfand, ist mit einem Striche —— gekennzeichnet, das für Lichtstrahlen durchlässige Gebiet punktiert .....

Die Absorption der Jod- und der Jodnitrositlösung gleicht sich fast völlig; der einzige kleine Unterschied liegt darin, daß das Jodnitrosit etwa $^1/_4$ mehr im Grün absorbiert. Ganz ver-

Tabelle

Lösungen in Benzol:	Rot	Gelb	Grün	Blau	Violett
Jod –					
Jodnitrosit –					
Jod – + Nitrosit –					
Nitrosit –					

schieden davon ist das Bild, das die β-Nitrositlösung zeigt; hier wird Grün bis Violett durchgelassen.

Über die Überführung des blauen β-Nitrosits in das farblose und dessen Rückverwandlung in das blaue.

Die früher[1]) angegebene Darstellung des farblosen Nitrosits war folgende. Zu einer Aufschwemmung von 10 g blauem Nitrosit in 30 g Weingeist gibt man tropfenweise bei 0° so lange alkoholische Kalilösung, bis die blauen Nädelchen verschwunden sind. Man säuert vorsichtig mit verdünnter Essigsäure an, worauf nach Zugabe von Eiswasser zur Reaktionsflüssigkeit diese ausgeäthert wird. Die nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Krystallmasse wird auf Ton gestrichen und darauf aus Petroläther umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 139—139,5° zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die sich bald zersetzte. Das weiße Nitrosit zeigte in Benzol wie in Eisessig einfaches Molekulargewicht. Durch erneute Versuche wurde jetzt festgestellt, daß auch bei der kurz andauernden Einwirkung von Kali auf das blaue Nitrosit dem farblosen Nitrosit stets bestimmte Mengen des Äthoxynitrosokörpers vom Schmp. 165° beigemengt sind, der wie erwähnt (S. 72) bei 4—6 stündiger Kalibehandlung als stabiles Endprodukt entsteht. Für die Trennung der beiden Bestandteile kommt nur die fraktionierte Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther in Betracht. Die Ausbeute jedoch an

[1]) Ann. Chem. **356**, 14 (1907).

dem farblosen Nitrosit ist recht gering, es besteht aus zarten Nadeln, die bei 134° unter starker Zersetzung schmelzen; $[\alpha]_{D_{21}°} = +112°$ (in 1,8 prozent. Benzollösung), früher +120° gefunden. Beim Verdunsten dieser Benzollösung, bei niederer Temperatur, trat Blaufärbung der Flüssigkeit ein, ein Zeichen der beginnenden Rückverwandlung ins blaue Nitrosit. Wegen der geringen Ausbeute an reinem farblosen Produkt wurde die Umwandlung desselben an Mischprodukten verfolgt, also an Gemengen des farblosen Nitrosits mit wenig Äthoxynitrosokörpern, wie man sie erhält, wenn die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das blaue Nitrosit möglichst kurzdauernd ist. Dies konnte um so unbedenklicher geschehen, als von uns nachgewiesen wurde, daß der Äthoxynitrosokörper vom Schmelzpunkt 165° weder mit Benzol noch mit Eisessig die geringste Blaufärbung zeigt und im übrigen eine recht beständige Verbindung ist. Löst man ein solches Mischprodukt bei 30° in Eisessig, so tritt plötzlich eine starke Blaufärbung auf, deren Stärke sich nach dem Gehalte des Gemisches an farblosem Nitrosit richtet. Wenn man diese Essigsäurelösung eindunsten läßt, gelingt es, von den zuerst erscheinenden farblosen, hexagonalen Prismen des Äthoxykörpers blaue Krystalle abzutrennen. Eine Mischung dieser blauen Krystalle mit dem blauen β-Nitrosit vom Schmp. 113—114° zu gleichen Teilen gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Zum Vergleiche wurde ein von Herrn A. Lewinsohn dargestelltes Nitrositpräparat herangezogen, das 1907 den Schmp. 139° zeigte und ein $[\alpha]_D$ von +120° besaß; die jetzt gefundenen Werte waren: Schmp. 132° und $[\alpha]_D = +103{,}3°$. Bei der geschilderten Behandlung mit warmem Eisessig lieferte dieses Präparat gleichfalls neben dem Äthoxykörper blaue Nadeln, die bei 109° und gereinigt bis 112° u. Z. schmolzen. Mit blauem β-Nitrosit gemischt, gaben sie keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei der Elementaranalyse wurden 10,12 % bzw. 9,83 % N gefunden, für $C_{15}H_{24}N_2O_3$ berechnen sich 10,02 % N. Der sicherste Beweis dafür, daß in dem blauen Umwandlungsprodukte das blaue β-Nitrosit vorlag, war die Bestimmung des optischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D$, das in 0,4729 prozent. Benzollösung, wie früher[1]) angegeben, +1626°

[1]) Ann. Chem. 388, 161 (1912).

beträgt. Das gereinigte Umwandlungsprodukt, das den Schmelzpunkt 112° besaß, zeigte in einer 0,4104 prozent. Benzollösung $[\alpha]_D = +1447°$.[1]) Auf Grund des vorstehenden Beobachtungsmaterials darf man mit Sicherheit behaupten, daß das farblose, monomolekulare Caryophyllennitrosit sich in das blaue β-Caryophyllennitrosit umwandeln läßt.

Verhalten der Caryophyllene gegen Natrium und Amylalkohol (bearbeitet von Hacker)

α,β-Caryophyllen. Caryophyllen (aus Nelkenöl) wurde in der Weise der langsamen fraktionierten Destillation unterworfen, daß die niedrigst- und höchstsiedenden Anteile weggelassen wurden; die mittleren Fraktionen destillierten wir nochmals im Vakuum: $\alpha_D = -7{,}63°$, $d_{18°} = 0{,}9037$, $n_{D_{18°}} = 1{,}50318$, MR. = 66,75, ber. für $C_{15}H_{24}\overline{]}^2 = 66{,}13$. 4 g dieses so vorbereiteten α,β-Caryophyllens, in 40 g Amylalkohol gelöst, wurden im Ölbade auf etwa 120° erhitzt und hierzu allmählich 10 g Natrium gegeben unter Erhöhung der Ölbadtemperatur auf etwa 170°. Nachdem die gesamte Na-Menge zugefügt war, wurden zur völligen Umsetzung des Metalls 20 g Amylalkohol nach und nach zugesetzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit reichlich Wasser versetzt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es nicht mehr alkalisch reagierte. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde durch Destillation vom Amylalkohol zum größten Teile befreit und der Kohlenwasserstoff im Vakuum fraktioniert destilliert (= 3,1 g Öl). Nach zweimaliger Rektifikation ging das Öl bei 126 bis $127°_{16\,mm}$ über.

0,1252 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

Berechnet für	$C_{15}H_{24}$:	$C_{15}H_{26}$:	Gefunden:
C	88,16	87,3	88,23 %
H	11,84	12,8	11,91 „

$d_{17,5°} = 0{,}90454$, $n_{D17,5°} = 1{,}50233$, MR. = 66,60, ber. für $C_{15}H_{24}\overline{]}^2 = 66{,}13$. Aus den vorliegenden Daten tritt klar zutage, daß α,β-Caryophyllen durch Natrium + Amylalkohol unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht hydriert wird.

---

[1]) Als Natriumlampe wurde ein Beckmannscher Intensivbrenner mit Knallgaszuführung benutzt.

γ-Caryophyllen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus den Mutterlaugen von der Darstellung des blauen Nitrosits durch häufige fraktionierte Destillation, zuletzt über Natrium, gewonnen: Sdp.$_{19\,mm}$ = 130°, $d_{19°}$ = 0,8974, α = −21,85°, MR. = 66,45, ber. für $C_{15}H_{24}$ [F 2] = 66,13. 4 g wurden in der eben beschriebenen Weise mit Natrium und Amylalkohol behandelt und weiter verarbeitet. Das mit nascierendem Wasserstoff behandelte γ-Caryophyllen ging bei 139—140°$_{19\,mm}$ über.

0,1386 g gaben 0,4475 g CO_2 und 0,1468 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,16	88,08 %
H	11,84	11,85 „

$d_{19°}$ = 0,8965, MR. = 66,39, ber. für $C_{15}H_{24}$ [F 2] = 66,13. Danach wird auch das γ-Caryophyllen durch Natrium und Amylalkohol nicht hydriert.

II. Santen.

Das Ausgangsmaterial stammte aus den Vorläufen bei der fraktionierten Destillation des ostindischen Sandelholzöles und war uns von den Firmen Schimmel & Co. und Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Die Vorläufe wurden durch mehrmalige Destillation, zuletzt über Natrium, gereinigt und die optisch schwach aktiven Anteile von α = −0,2° bis −0,3° [1]) zu den folgenden Versuchen benutzt: $d_{20°}$ = 0,865 und $n_{D20°}$ = 1,4663.

Über das Verhalten des Santens gegen Mercuriacetat (bearbeitet von Pack)

Da sich bei Vorversuchen herausgestellt hatte, daß bei einer Temperatur von −5° sich Quecksilberadditionsverbindungen nicht ausschieden und bei einer Temperatur von 0° bereits Oxydation des Kohlenwasserstoffes auftrat, so wurde mit einem Überschusse von Mercuriacetat gearbeitet. 4—5 g Santen wurden mit 21—26 g Mercuriacetat in 10prozent. wäßriger Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 0° geschüttelt; hierbei schieden sich regelmäßig etwa 50 % des angewandten Mercuriacetates als Mercuroverbindung aus. Von

[1]) Ganz reines Santen ist optisch inaktiv.

diesem Mercuroacetat wurde abfiltriert und das Filtrat in zweierlei Weise weiter verarbeitet: das eine Mal durch Ausäthern (1), das andere Mal durch Ausfällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff (2).

1. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdunsten ein braunes Öl zurück, das nach einigen Tagen Krystalle ansetzte. Diese, von den öligen Anteilen befreit, wurden aus Benzol oder auch aus Chloroform umkrystallisiert und stellten büschelförmig verwachsene Nadeln dar, die nach vorherigem Erweichen bei 126—127° klar schmolzen und, höher erhitzt, bei 154° zu einer festen weißen Masse erstarrten. Sie enthielten Quecksilber und gaben die Essigsäureprobe mit arseniger Säure.

0,2364 g gaben 0,1384 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3Hg$:		Gefunden:
Hg	50,33	50,47 %

Die Hg-Analyse spricht für eine Anlagerung von Mercuriacetat an Santen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_9H_{14}.OHHgCH_3COO$, sie verhält sich optisch inaktiv. Die alkoholische Lösung, in der bekannten Weise mit Jodkaliumlösung in geringem Überschusse versetzt, schied einen pulverförmigen, weißen Niederschlag ab, der in Benzol, Essigester und Chloroform löslich war. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisierte der Körper in der für manche Santenderivate charakteristischen Tannennadelform. Die optisch inaktiven Krystalle schmolzen nach vorherigem Erweichen bei 130—131° unter schwacher Gelbfärbung, bei 155° schied sich rotes Quecksilberjodid aus.

0,2146 g gaben 0,1074 g HgS.
0,1443 g „ 0,0720 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{14}.OHHgJ$:		Gefunden:
Hg	42,99	43,18 %
J	27,22	26,97 „

2. Das durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Quecksilbersulfid betrug ungefähr 50 % des angewandten Mercuriacetates. Das von Hg befreite Filtrat wurde ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum von 24 mm destilliert, wobei ein Teil als klares Öl bei 89—90° überging; der Rest sublimierte bei gesteigerter Temperatur als weiße krystallinische Substanz. Dieser feste Körper schmolz

bei 192—193° o. Z. und ist vermutlich identisch mit Santenglykol $C_9H_{14}(OH)_2$. Das bei 89—90°$_{24\,mm}$ übergangene Öl hatte folgende Zusammensetzung:

0,5380 g gaben 1,539 g CO_2 und 0,4958 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O$: C 78,26 H 10,15 %

Wahrscheinlich ist dieses sauerstoffhaltige Derivat des Santens identisch mit der Verbindung, die Semmler[1]) aus dem Santenglykol durch verdünnte Schwefelsäure erhalten hatte und bei 76—80°$_{10\,mm}$ überging.

Über das Verhalten des Santens gegen alkoholisches Kali (bearbeitet von Schwechten)[2])

Um zu prüfen, wie weit das Santenmolekül gegen Kali beständig ist, wurde der Kohlenwasserstoff ($Sdp._{15\,mm} = 36—37°$, $\alpha = -0{,}10°$, $d_{20°} = 0{,}862$, $n_{D\,20°} = 1{,}46532$) mit 20 prozent. alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden bei dem einen Versuche auf siedendem Wasserbade, bei dem anderen Versuche im Ölbade von etwa 180° erhitzt. Nach der üblichen Reinigung (Wasserdampfdestillation usw.) wurde das getrocknete Öl im Vakuum destilliert. Die physikalischen Daten waren: Siedepunkt$_{15\,mm}$ = 38—39°, $d_{20°} = 0{,}863$, $\alpha = -0{,}08°$ und $n_{D20°} = 1{,}46539$.

Das Santen wird also durch alkoholisches Kali unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur unwesentlich verändert.

Hydrierung des Santens mit Palladium nach Paal

Hydriert wurde in der Paalschen Schüttelente mit gereinigtem Wasserstoff, als Katalysator diente Calciumcarbonat mit einem Gehalt von 1 % Palladium, als Lösungsmittel Äthylalkohol (96 %). 5 g Santen ($\alpha = -0{,}20°$) in 35 ccm Weingeist gelöst, wurden mit 1 g des Katalysators versetzt. In der ersten Stunde fand lebhafte Absorption des Wasserstoffes statt, die nach weiteren 3 Stunden schwächer wurde, bis die theoretisch berechnete Menge erreicht war. Die alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von viel Eiswasser ausgeäthert, der Äther mit

[1]) Ber. 41, 866 (1908).

[2]) Die folgenden Abschnitte über Santen und seine Derivate sind gleichfalls von Herrn Schwechten bearbeitet worden.

Wasser gut gewaschen und getrocknet. Das abgeschiedene Öl ging bei 150—152° als farblose Flüssigkeit über.

0,1725 g gaben 0,5504 g CO_2 und 0,2000 g H_2O.

Berechnet für C_9H_{16}:		Gefunden:
C	87,09	87,02 %
H	12,91	12,96 „

Es liegt demnach ein Dihydrosanten C_9H_{16} vor: $d_{18,5°} = 0,8712$, $n_{D18,6°} = 1,4636$, MR. = 39,25, ber. für $C_9H_{16} = 39,36$. Eine Lösung von Brom in Chloroform oder Eisessig wird nicht sofort entfärbt. Nimmt man als Lösungsmittel statt Alkohol absoluten Äther, so war die vollständige Hydrierung des Santens erst nach 8 Stunden beendet. Ein Dihydrosanten erhielten Semmler und Bartelt[1]) aus dem Diketon des Santens durch Reduktion mit Natrium und Alkohol; die physikalischen Daten waren: Sdp. 149—151°, $d_{20°} = 0,875$, $n_{D20°} = 1,4690$, MR. = 39,46, ber. für $C_9H_{16} = 39,36$. Die Daten dieses Dihydrosantens und des von uns dargestellten stimmen gut überein.

Über Santenol

Darstellungsweisen des Santenols gibt es vier. Semmler und Bartelt stellten es aus der Teresantalsäure[2]) dar; Aschan hydratisierte Santen sowohl nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren als auch nach dem von ihm selbst eingeführten Verfahren mittels Äther–Schwefelsäure.[3]) Nach dem letzteren erhielt er zwei isomere Santenole, die er α- und β-Santenol nennt. Einzelheiten hierüber fehlen in den Referaten, die Veröffentlichung dieser Arbeit ist an schwer zugänglicher Stelle erschienen.[4]) Ein vierter Weg zur Darstellung des Santenols führt über das Camphenilen zum Isocamphenilol, dessen Identität mit Santenol von Komppa und Hintikka[5]) nachgewiesen wurde. Der Schmelzpunkt des Santenols wird zu 91—92° (Semmler-Bartelt) und zu 97—98° (Aschan) angegeben.

---

[1]) Ber. **40**, 4846 (1907).
[2]) Ber. **40**, 4466 (1907).
[3]) Chem. Zentralbl. **1919**, I, 936.
[4]) Medd. fr. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5, No. 8 (1919).
[5]) Ann. Chem. **387**, 293 (1912).

Darstellung des Santenols. In die aus 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 6 g absolutem Äther bereitete und stark gekühlte Mischung gaben wir langsam 9 g Santen unter weiterer Kühlung des Gemisches. Die bald einsetzende Temperatursteigerung ließen wir nicht höher als bis höchstens $+14^0$ gehen. Nach Zugabe der 9 g Santen blieb das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen, worauf in überschüssige Sodalösung gegossen wurde. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation ging ein Öl über, das z. T. bereits im Kühler zu einer weißen Masse erstarrte. Sie wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 97^0 und Sdp. $195{,}5—196{,}5^0$.[1])

0,1701 g gaben 0,4803 g CO_2 und 0,1710 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O$:		Gefunden:
C	77,14	77,01 %
H	11,43	11,24 „

Daß Santenol ein sekundärer Alkohol ist, zeigt sich an seinem Verhalten gegen Chromsäureanhydrid. Nach Wienhaus[2]) reagieren mit CrO_3 nur tertiäre Alkohole unter Bildung von Chromsäurestern, sekundäre und primäre Alkohole sind dazu nicht befähigt. Wurden 3 g Santenol, gelöst in 15 ccm Petroläther, mit trocknem Chromtrioxyd öfters geschüttelt, so nahm der Petroläther nur einen gelblichen Farbton an. Wurde das Lösungsmittel vom Chromtrioxyd abgegossen und verdunstet, so verblieb ein dunkelbrauner Rückstand, der zum größten Teil aus unverändertem Santenol bestand (Schmp. 93^0 statt 97^0), ein Chromsäureester hatte sich nicht gebildet.

Santennitrosit

Das Nitrosit wurde nach den Angaben Müllers[3]) und Aschans[4]) dargestellt; die Ausbeuten waren gut. Es zeigte sich aber, daß neben dem blauen Nitrosit regelmäßig kleine Mengen eines grün gefärbten Körpers entstanden, der durch seine Unlöslichkeit in Petroläther ausgezeichnet war. Durch Verreiben mit diesem Lösungsmittel konnte das Santennitrosit

[1]) Ein geringer Anteil des Öles ging bei der erstmaligen Destillation etwas höher über (β-Santenol?).

[2]) Ber. 47, 322 (1914)

[3]) Arch. d. Pharm. 238, 370 (1900). [4]) Ber. 40, 4920 (1907).

von der grünlich gefärbten Beimengung, von der weiter unten die Rede sein wird, so ziemlich befreit werden; es wurde dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form blauer prismenförmiger Krystalle rein erhalten, der Schmelzpunkt jedoch schwankte aus unerklärlichen Gründen oftmals zwischen 123° bis 126°, durchschnittlich wurde er zu 124° bis 125° gefunden. Wie der blaue Caryophyllennitrosit auf sein Verhalten gegen verschiedene Reagenzien von uns untersucht worden ist, so wurde auch das blaue Santennitrosit in dieser Weise geprüft.

Verhalten gegen Kalilauge

a) Äthylalkoholische Kalilauge. 7prozent. Lauge verändert bei dreistündiger Einwirknng das Nitrosit nur wenig. Wendet man 20% an und läßt die Mischung bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, so entsteht eine dunkelbraun gefärbte Lösung. Sie wurde unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und mit Eiswasser versetzt. Die milchige Trübung wurde ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein mit Öl durchsetzter, brauner Krystallbrei zurück, der nach dem Trocknen auf Ton aus Weingeist unter Anwendung Merckscher Tierkohle umkrystallisiert wurde. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 105° u. Z.

0,1628 g gaben 0,3247 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.
0,1651 g „ 20,35 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
C	54,54	54,39%
H	7,07	7,31 „
N	14,14	13,96 „

Die Werte stimmen auf ein Santennitrosit. Der Nachweis auf eine Äthoxygruppe nach der Zeiselschen Methode fiel negativ aus. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Eisessig ergab Werte von 209—227, in Benzol 305—339, berechnet für $C_9H_{14}N_2O_3$ 198. Das Nitrosit dürfte demnach als monomolekular zu bezeichnen sein.

b) Methylalkoholische Kalilauge. Diese wirkt in 7prozent. Lösung noch schwächer ein. Umsetzung des Santennitrosits trat erst dann ein, als es mit 8prozent. Lauge auf etwa 90° $1^1/_4$ Std. erhitzt wurde; es entstand eine dunkel-

braune Lösung, die, wie unten angegeben, weiter behandelt wurde. Die reinen Kristalle schmolzen bei 103,5° bis 104°. Günstiger ist es, Lauge von etwa 15% anzuwenden und das Gemisch stehen zu lassen, bis die blaue Nitrositfärbung verschwunden ist. Schmelzpunkt der reinen Krystalle 104°. Diese gaben bei der Elementaranalyse gleichfalls auf $C_9H_{14}N_2O_3$ stimmende Werte.

Verhalten des blauen Nitrosits gegen Salzsäure, Brom und Jod

Salzsäure. Nitrosit, in absolutem Äther gelöst, nimmt trockenes Salzsäuregas nicht auf, erst dann, wenn Weingeist als Lösungsmittel benutzt wird. Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 4 g Nitrosit in 15 ccm 96 prozent. Weingeist bei Zimmertemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet; die Lösung nahm Grünfärbung an. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen 3 Tage stehen gelassen, wobei die Grünfärbung allmählich abblaßt und schließlich in Gelb überging. Der Weingeist wurde möglichst schnell abgedunstet und das feste Reaktionsprodukt von den flüssigen Anteilen getrennt. Da ein Umkrystallisieren wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz nicht angängig war, wurde sie mit gut gekühltem Weingeist ausgewaschen; die Krystalle schmolzen bei 98° u. Zers.

0,1690 g gaben 0,2827 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.
0,1711 g „ 17,25 ccm N bei 18° und 772 mm.
0,1536 g „ 0,0941 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{15}ClN_2O_3$:		Gefunden:
C	46,05	45,62%
H	6,39	6,66 „
N	11,94	11,77 „
Cl	15,13	15,15 „

Es liegt eine Verbindung vor, dessen Zusammensetzung einem Santennitrosithydrochlorid entspricht. Weingeistige Silbernitratlösung fällt aus dieser Verbindung sofort die Salzsäure. Da die Blaufärbung verschwunden ist, kann man annehmen, daß die Nitrosogruppe des blauen Nitrosits nicht mehr vorhanden sein dürfte. Ob weitere Veränderungen bei der Salzsäure-

anlagerung stattgefunden haben, können dahingehende Versuche erst entscheiden.

Brom und Jod. Additionelle Verbindungen mit diesen beiden Halogenen wurden nicht erhalten, im Gegensatz zum blauen Caryophyllennitrosit, wo man bekanntlich leicht zu solchen Anlagerungsverbindungen gelangt.

Hydrierung mit Palladium nach Paal.

Eine Lösung von 3 g blauem Nitrosit in 30 ccm Weingeist wurde in der Schüttelente mit reinem Wasserstoff behandelt, als Katalysator dienten auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium. In den ersten 3 Stunden wurde Wasserstoff in einem gleichmäßigen Tempo aufgenommen, darauf langsamer, bis nach 6 Stunden Einleiten die Aufnahme als beendet angesehen werden konnte. Die blaue Farbe der Lösung war in Gelb umgeschlagen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein etwa $2^1/_2$ g betragender Krystallbrei zurück, der, aus Weingeist umkrystallisiert, prismenförmige Aggregate vom Schmp. 87° bis 88° ergab. In den üblichen organischen Lösungsmitteln war der Körper leicht löslich.

0,1692 g gaben 0,3351 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.
0,1796 g „ 22,18 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für	$C_9H_{16}N_2O_3$:	$C_9H_{18}N_2O_3$:	Gefunden:
C	54,00	53,46	54,01 %
H	8,00	8,91	8,17 „
N	14,00	13,86	14,05 „

Dem Hydrierungsprodukte ist demnach die Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2O_3$ zuzuschreiben, d. h. es sind 2 Atome Wasserstoff vom Santennitrosit aufgenommen worden, die, wie das Verschwinden der Blaufärbung anzeigt, in die N_2O_3-Gruppe eingetreten sein müssen.

Verhalten des blauen Nitrosits bei der Belichtung

Wurde eine Lösung dieses Nitrosits in Benzol oder in Weingeist dem gedämpften Sonnenlichte ausgesesetzt, so trat in beiden Fällen Entfärbung der blauen Lösung ein. Bei Anwendung von Benzol war die Ausbeute am krystallinen Pro-

dukte so gering, daß von einer näheren Untersuchung der entstandenen Krystalle abgesehen werden mußte. Aus der belichteten weingeistigen Lösung wurde ein gelblichweißer Krystallbrei erhalten, der nach Reinigung aus Weingeist in Form feiner Nädelchen herauskam. Schmp. 216° u. Zers.

0,1801 g gaben 0,3321 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.
0,1694 g „ 18,93 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	50,46	50,29 %
H	6,54	6,74 „
N	13,08	12,82 „

Nach den Analysen liegt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{14}N_2O_4$, vermutlich ein Nitrosat, vor.

Über das grüne Nitrosit

Beim Reinigen des blauen Nitrosits mittels Petroläthers wird, wie oben erwähnt, eine grüne Substanz ausgezogen, welche eine etwas klebrige Beschaffenheit hat und aus Weingeist umkrystallisiert wurde. Sie bildete grüne tannennadelförmige Gebilde, die sich durch einen nicht ganz konstanten Schmelzpunkt auszeichneten; durchschnittlich wurde er bei 127° bis 128° u. Zers. gefunden, öfters auch etwas niedriger.

0,1538 g gaben 0,3067 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
0,1601 g „ 19,81 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
C	54,51	54,38 %
H	7,10	7,24 „
N	14,13	14,07 „

Hiernach liegt in dem grünen Körper ein Nitrosit vor, das sich nach einer Gefrierpunktsbestimmung in Benzol monomolekular verhält: gefundenes Molekulargewicht 229—249, berechnet für $C_9H_{14}N_2O_3$ 198. Dieses grüne Nitrosit wird durch alkoholisches Kali wie das blaue Santennitrosit in die weiße Modifikation vom Schmp. 104° übergeführt. Da der Schmelzpunkt des grünen Nitrosits nicht konstant gefunden wurde, so liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindung nicht einheitlich zusammengesetzt ist (Gemisch zweier isomeren Nitrosite?). Aus den Arbeiten von Aschan, Komppa-Hintikka,

Meerwein[1]) wissen wir, daß Übergänge von der Camphenilenreihe zu Isocamphenilenverbindungen bestehen. Es wäre hier auf das von Komppa und Hintikka dargestellte Camphenilennitrosit $C_9H_{14}N_2O_3$[2]) hinzuweisen, das aus blaugrünen Prismen vom Schmp. 122° besteht. In Hinblick auf das knappe Versuchsmaterial mag dieser Hinweis genügen.

III. Über den Isocaryophyllenalkohol

Hydrierungsversuch (bearbeitet von E. Ober)

Hierzu wurde der nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren aus α,β-Caryophyllen dargestellte Isocaryophyllenalkohol (Schmp. 94—95°) benutzt und mit Wasserstoff unter Anwendung von Palladium nach Paal behandelt. Eine Wasserstoffaufnahme konnte nicht festgestellt werden.

Darstellung des α- und β-Isocaryophyllenalkohols nach Asahina und Tsukamoto[3]) (bearbeitet von Schwechten)

Zu einem Gemische von 279 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g absolutem Äther wurden allmählich 50 g Caryophyllen unter Kühlung gegeben in der Weise, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht höher als bis +12° stieg. Die zähe weinrote Flüssigkeit wurde darauf 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann unter Kühlung in überschüssige Sodalösung gegossen. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei er z. T. schon im Kühler erstarrte. Aus Weingeist umkrystallisiert, zeigte der β-Isocaryophyllenalkohol (denn nur dieser geht bei der Wasserdampfdestillation über), den Schmelzpunkt 95° und $[\alpha]_{D_{19}°} = -5{,}86°$, er gab mit dem nach dem Bertramschen Verfahren dargestellten Alkohol keine Schmelzpunkterniedrigung. In dem sodahaltigen Kolbenrückstande von der Wasserdampfdestillation ist der α-Isocaryophyllenalkohol enthalten. Man säuert mit

---

[1]) Ann. Chem. **405**, 129 (1914).

[2]) Ann. Chem. **387**, 293 (1912).

[3]) Die Originalarbeit (Journ. Pharm. Soc. Japan, Juni 1922) wurde uns in dankenswerter Weise von der Firma Schimmel & Co. zur Einsicht überlassen.

Schwefelsäure an und behandelt wieder mit Wasserdampf. In geringen Mengen geht ein gelbliches Öl über, das im Gegensatze zu Asahina und Tsukamoto durch Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Öl wurde deshalb in Weingeist gelöst und mit Wasser versetzt und dann mit Natriumnitrat, worauf der α-Isocaryophyllenalkohol in fester Form erhalten wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigte er den Schmelzpunkt 116—117° (in Übereinstimmung mit Asahina und Tsukamoto); der Alkohol war optisch inaktiv. Aus 150 g Caryophyllen wurden 4 g Rohausbeute erhalten, die Ausbeute von Asahina und Tsukamoto betrug etwa 5 g aus 100 ccm Kohlenwasserstoff.

Verhalten gegen Chromsäureanhydrid

α-Isocaryophyllenalkohol. Wurde dieser in Petrolätherlösung mit Chromsäureanhydrid wie oben beim Santenol (S. 115) angegeben, behandelt, so nahm der Petroläther eine ganz schwach gelbe Färbung an, die sich aber nicht weiter vertiefte. Nach dem Verdunsten des Petroläthers wurde der α-Isocaryophyllenalkohol unverändert wiedergewonnen. Das Verhalten spricht gegen die Annahme eines tertiären Alkohols, sofern nicht sterische Behinderung in Frage kommt.

β-Isocaryophyllenalkohol. Wurde der β-Alkohol mit Chromsäureanhydrid in der geschilderten Weise angesetzt, so nahm die Petrolätherlösung beim Schütteln sofort eine gelbe Farbe an, die bald in Tiefrot überging. Von dem teilweise zerflossenen Chromsäureanhydrid wurde abgegossen, beim Verdunsten der Petrolätherlösung schieden sich tafelförmige rote Krystalle ab, die, aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert, bei 116° u. Zers. schmolzen.

0,1628 g gaben 0,0233 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$:		Gefunden:
Cr	9,88	9,79 %

In trockener Luft waren die Krystalle ziemlich beständig, an feuchter zersetzten sie sich bald. Da dieser α-Isocaryophyllenalkohol mit dem schon lange bekannten Isocaryophyllenalkohol (Isocaryophyllenhydrat, Caryophyllenalkohol) vom Schmp. 95°

identisch ist, so steht mit Sicherheit fest, daß dieser Alkohol tertiärer Natur ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, für die Unterstützung dieser Untersuchungen mit Geldmitteln meinen verbindlichsten Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Japanausschuß der Notgemeinschaft auszusprechen, desgleichen den Firmen Schimmel & Co., Heine & Co. und Sachsse & Co. Durch Überlassung von Ausgangsmaterial, besonders von Caryophyllen und Santen seitens der genannten Firmen in den letzten 2 Jahren, war es mir möglich, meine wissenschaftlichen Untersuchungen ohne Unterbrechung fortzusetzen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg

182. Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor

Von

Ernst Müller und **Heinrich Metzger**

(Eingegangen am 17. Juli 1926)

Zur technischen Reinigung des Rohacetylens von beigemengtem Phosphor- und Schwefelwasserstoff wird das Gas mit verdünntem Chlorwasser gewaschen. Die hierfür verwendeten Apparate bleiben wochenlang im Betrieb und in dieser Zeit sammelt sich am Boden derselben eine braune, unangenehm riechende Masse an, welche uns von den Dr. Alexander Wacker-Werken in München-Burghausen in größerer Menge zur Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde.

Das braune Produkt bestand größtenteils aus Eisenchlorür und Kieselsäure neben etwa 20% organischer Substanz. Kocht man das Ausgangsmaterial, nachdem es zuvor durch mehrmaliges Ausziehen mit kaltem Wasser vom Eisenchlorür befreit wurde, einige Minuten mit Wasser auf und filtriert von Ungelöstem ab, so erhält man beim Abkühlen des Filtrats eine schön krystallisierende weiße Substanz vom Schmp. 121°.

Aus dem Rückstand lassen sich durch Ausziehen mit Alkohol oder Benzol noch andere Kohlenstoff enthaltende Verbindungen gewinnen, die jedoch wegen ihrer geringen Menge und ihrer unangenehmen Eigenschaften — übelriechende ölige Schmieren — nicht weiter untersucht wurden. Die qualitative Untersuchung der Verbindung vom Schmp. 121° ergab die Anwesenheit von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor.

Die quantitative Analyse lieferte das Verhältnis der Atome C:H:Cl:S:O wie 4:6:4:1:1. Der Substanz kommt somit die Bruttoformel $(C_4H_6OCl_4S)_x$ zu. Die Molekulargröße der Ver-

bindung wurde zu 231 ermittelt. Für die Formel $C_4H_6OCl_4S$ berechnet sich das Molekulargewicht 243,6. Die weiße Substanz besitzt somit die einfache Molekulargröße.

Aufklärung der Konstitution der Verbindung von der Formel $C_4H_6OCl_4S$

Die im Molekül enthaltenen 4 Atome Kohlenstoff und der Gehalt an Schwefel lassen zunächst vermuten, daß es sich bei der Substanz um ein Derivat des Thiophens handeln würde. Für die 6 Wasserstoffatome und die 4 Chloratome stehen jedoch im Thiophen, wie auch im Hydrothiophen, nicht genügend Affinitäten zur Verfügung. Dasselbe gilt auch für das Thioxan.

Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Konstitution der Substanz bleibt somit nur eine Formel mit offener Kette. Nachstehende Formelbilder sind möglich:

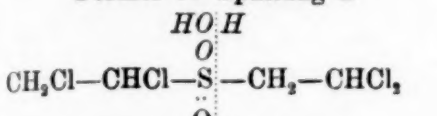
1. $CH_2Cl-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CCl_3$
2. $CH_2Cl-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CHCl-CHCl_2$
3. $CH_2Cl-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CCl_2-CH_2Cl$
4. $CH_3-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CCl_3$
5. $CH_3-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CHCl-CHCl_2$
6. $CH_3-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CCl_2-CH_2Cl$
7. $CH_2Cl-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CHCl_2$
8. $CH_2Cl-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CHCl-CH_2Cl$
9. $CH_2Cl-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CCl_2CH_3$
10. $CHCl_2-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CHCl_2$
11. $CHCl_2-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CCl_2-CH_3$
12. $CH_3-CCl_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CCl_2-CH_3$
13. $CCl_3-CHCl-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CH_3$
14. $CHCl_2-CCl_2-\overset{\cdot\cdot}{S}(=O)-CH_2-CH_3$

Durch Ermittlung der Spaltungsprodukte hofften wir die Formel, welche der Substanz vom Schmp. 121° zukommt, ermitteln zu können.

Wie bei der Beschreibung der Versuche näher ausgeführt werden wird, wurde bei der Spaltung und Oxydation der Substanz mit Kaliumpermanganat dichloräthansulfosaures Kalium erhalten, ein Produkt, dessen Entstehung sich nicht mit den Formeln 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13 und 14 in Einklang bringen läßt.

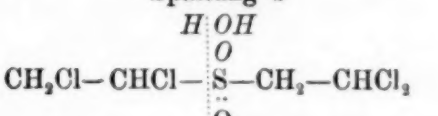
Nachstehend geben wir eine Aufstellung der theoretisch möglichen Spaltungsprodukte einer Substanz von der Formel $C_4H_6OCl_4S$ und den Konstitutionen 7, 8, 9, 10, 11, 12.

Formel 7: Spaltung a



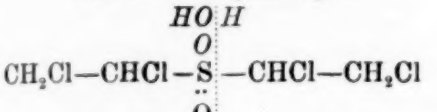
α,β-Dichloräthansulfosäure — Äthylidenchlorid

Spaltung b



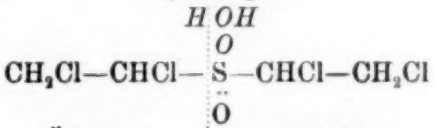
Äthylenchlorid — β,β-Dichloräthansulfosäure

Formel 8: Spaltung a



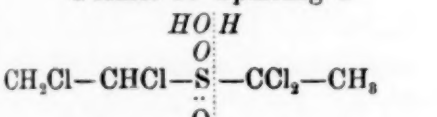
α,β-Dichloräthansulfosäure — Äthylenchlorid

Spaltung b



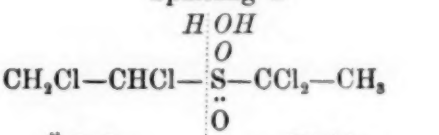
Äthylenchlorid — α,β-Dichloräthansulfosäure

Formel 9: Spaltung a



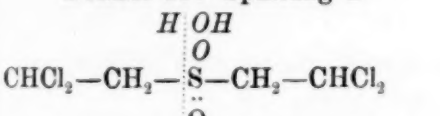
α,β-Dichloräthansulfosäure — Äthylidenchlorid

Spaltung b



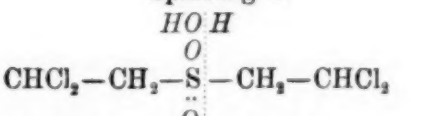
Äthylenchlorid — α,α-Dichloräthansulfosäure

Formel 10: Spaltung a



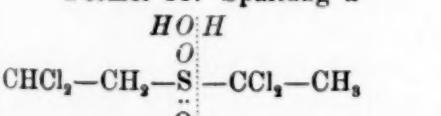
Äthylidenchlorid — β,β-Dichloräthansulfosäure

Spaltung b



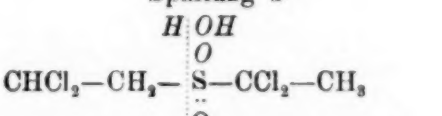
β,β-Dichloräthansulfosäure — Äthylidenchlorid

Formel 11: Spaltung a



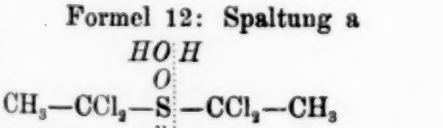
β,β-Dichloräthansulfosäure — Äthylidenchlorid

Spaltung b



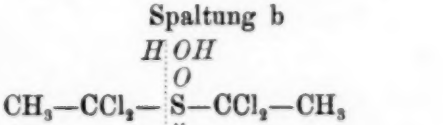
Äthylidenchlorid — α,α-Dichloräthansulfosäure

Formel 12: Spaltung a



α,α-Dichloräthansulfosäure — Äthylidenchlorid

Spaltung b



Äthylidenchlorid — α,α-Dichloräthansulfosäure

Berücksichtigt man, daß die Verbindung von der Formel $C_4H_6OCl_4S$ aus Acetylen und Chlor entstanden ist, so folgt, daß sich an jedem Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom befinden muß. Die Gruppierung $CH_3—CCl_2—$ ist daher nicht wahrscheinlich. Auch aus der Synthese der Verbindung über β,β-Dichlordiäthylsulfid (siehe später) ergibt sich mit Sicherheit, daß in β,β-Stellung mindestens je ein Chloratom sitzen muß, eine Bedingung, welche die Gruppierung $CH_3CCl_2—S—$ nicht erfüllt. Eine solche Gruppierung findet sich in den Formeln 9, 11 und 12; sie fallen somit gleichfalls aus. Es bleiben daher nur noch die Formeln 7, 8 und 10 übrig. Bei der Oxydation konnte wohl das eine Spaltungsprodukt, die Dichloräthansulfosäure isoliert werden, aber es gelang nicht das andere Spaltungsprodukt, Äthylenchlorid bzw. Äthylidenchlorid zu fassen; nur Kohlendioxyd wurde gefunden. Dieser Befund spricht dafür, daß das zweite Spaltungsprodukt Äthylenchlorid und nicht Äthylidenchlorid war. Letzteres hätte bei der Oxydation die beständigere Essigsäure liefern müssen. Den besten Ausdruck für die Konstitution der Substanz vom Schmp. 121° gibt somit das Formelbild 8; sie ist demnach $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyd. Die von uns bei der Spaltung erhaltene α,β-Dichloräthansulfosäure erwies sich als identisch mit der von Spring und Winssinger[1]) beschriebenen Verbindung; auch sie nehmen darin die α,β-Stellung der beiden Chloratome als die wahrscheinliche an.

Um näheren Aufschluß über die Stellung der Chloratome in der Verbindung $C_4H_6OCl_4O$ zu erhalten, untersuchten wir die Einwirkung halogenabspaltender Mittel. Beim Erwärmen der Verbindung mit Silbernitratlösung scheidet sich wohl Chlorsilber ab, aber fast gleichzeitig bildet sich auch unter Zersetzung der Substanz schwarzes Schwefelsilber. In ähnlicher Weise wirkt auch Silberoxyd auf die Substanz ein.

Beim Erwärmen der Verbindung mit einem Überschuß von Sodalösung oder von Natronlauge wird dieselbe unter Abscheidung von Kohlenstoff vollständig zerstört. Gibt man jedoch nur so viel Alkali zu, daß pro Mol. Tetrachlordiäthylsulfoxyd zwei Moleküle Salzsäure abgespalten werden können, so gelingt

[1]) Ber. 15, 446 (1892).

es ein Öl zu isolieren, das man mit Wasserdampf übertreiben und im Hochvakuum destillieren kann.

Die Analyse des bei 59° unter 0,1 mm Druck übergegangenen farblosen Öles lieferte das Verhältnis C:H:Cl:S:O wie 4:4:2:1:1. Die Bruttoformel der Verbindung ist somit $C_4H_4OCl_2S$.

Das Öl enthält also zwei Moleküle Salzsäure weniger als das Ausgangsmaterial. Die Entziehung von zwei Molekülen Salzsäure aus der Formel des $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyds kann man in verschiedener Weise vornehmen, je nachdem man sie einem dem Schwefelatom benachbarten, oder von ihm entfernteren Kohlenstoffatom entnimmt. Es ergeben sich so drei Formelbilder:

I. $CHCl{=}CH{-}\underset{\underset{\cdot\cdot}{O}}{S}{-}CH{=}CHCl$ β,β-Dichloräthylensulfoxyd

II. $CH_2{=}CCl{-}\underset{\underset{\cdot\cdot}{O}}{S}{-}CH{=}CHCl$ α,β-Dichloräthylensulfoxyd

III. $CH_2{=}CCl{-}\underset{\underset{\cdot\cdot}{O}}{S}{-}CCl{=}CH_2$ α,α-Dichloräthylensulfoxyd

Eine Entscheidung darüber, welche der drei Formeln dem Öl zukommt, ließ sich nicht treffen; am wahrscheinlichsten ist wohl die Formel I.

Reaktionen des Dichloräthylensulfoxyds

Mit Chlor sowie mit Brom reagiert die Substanz, wie zu erwarten war, äußerst lebhaft unter Bildung furchtbar unangenehm riechender öliger Produkte, die jedoch nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Salzsäure konnte trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen nicht mehr angelagert werden.

Beim Schütteln des Öles mit konzentriertem Ammoniak oder mit Anilin in der Kälte bildeten sich braune, flockige Niederschläge, die jedoch zur Analyse nicht gereinigt werden konnten, weil sie in allen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Dichloräthylensulfoxyd wird von Kaliumpermanganat sofort unter Entfärbung bis zur Kohlensäure oxydiert. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert die Substanz gleichfalls, unter Bildung eines fast farblosen Öles.

Die bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure entstandenen Öle konnten wir nicht näher untersuchen, weil uns das Ausgangsmaterial nicht in genügend großer Menge zur Verfügung stand; es konnte auch von der oben erwähnten Firma nicht nachgeliefert werden, weil diese Firma die Reinigung des Acetylens in anderer Weise durchführte, bei welcher sich das von uns untersuchte Produkt nicht mehr bildete. Um das β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd näher charakterisieren zu können, versuchten wir dasselbe zu dem entsprechenden Thioäther zu reduzieren. Metallisches Natrium wirkte auf das in absolutem Äther gelöste Öl nicht ein; bei Verwendung von feuchtem Äther als Lösungsmittel, gelang es die Verbindung teilweise zu reduzieren: In kleiner Menge wurde ein Öl vom Sdp. 75—80° (16 mm) erhalten; die Hauptmenge ging bei 100—105°, dem Siedepunkt des unveränderten Ausgangsmaterials, über.

Am besten gelang die Reduktion mittels Zinkstaub und Schwefelsäure. Man erhält so ein zwischen 65—75° (14 mm) siedendes Öl, dessen Analysen auf die Formel $C_4H_4Cl_2S$ stimmten; dem Dichlordiäthylensulfoxyd wurde somit bei der Reduktion nur der Sauerstoff entzogen, während merkwürdigerweise die Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen erhalten blieben.

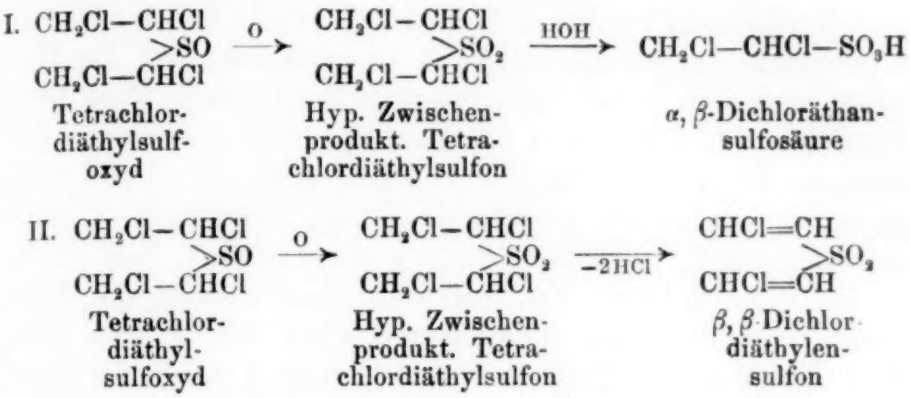
$$\underset{\beta,\beta'\text{-Dichlordiäthylensulfoxyd}}{CHCl{=}CH{-}\overset{\cdot\cdot}{\underset{O}{S}}{-}CH{=}CHCl} \xrightarrow{2H} \underset{\beta,\beta'\text{-Dichlordiäthylensulfid}}{CHCl{=}CH{-}S{-}CH{=}CHCl} + H_2O$$

Unsere Versuche, an die Doppelbindungen Wasserstoff anzulagern unter Verwendung von Katalysatoren, führten gleichfalls nicht zum Ziel, wahrscheinlich weil dieselben infolge des Schwefelgehaltes der Substanz vergiftet wurden.

Oxydation des Tetrachlordiäthylsulfoxyds

Man hätte erwarten sollen, daß sich das Sulfoxyd glatt zum entsprechenden Sulfon oxydieren ließe. Die Reaktion verlief jedoch in anderer Weise: außer dem Spaltungsprodukt des zu erwartenden Sulfons, der Dichloräthansulfosäure, wurde ein um zwei Moleküle Salzsäure ärmeres Sulfon von der

Formel $(CHCl{=}CH)_2SO_2$ erhalten. Die Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:



Beide Oxydationsreaktionen gelingen am besten mittels Kaliumpermanganat. Arbeitet man mit einem großen Überschuß desselben, so erfolgt die Oxydation nach Formel I; es hinterbleibt nur α,β-dichloräthansulfosaures Kalium, verwendet man wenig mehr, als die berechnete Menge an Kaliumpermanganat, so geht die Reaktion im wesentlichen nach Formel II unter Bildung von β,β'-Dichlordiäthylensulfon.

α,β-dichloräthansulfosaures Kalium wurde schon früher von Spring und Winssinger[1]) auf anderem Wege dargestellt; es erwies sich als identisch mit dem von uns erhaltenen Salz.

β,β'-Dichlordiäthylensulfon ist ein farbloses, die Augen sehr stark zu Tränen reizendes Öl, das unter 0,3 mm Druck bei 63° siedet.

Konzentrierte Salpetersäure oxydiert Tetrachlordiäthylsulfoxyd in der Kälte nicht; bei vorsichtigem Erwärmen löst es sich unverändert darin auf und auf Zusatz von Wasser fällt das Sulfoxyd wieder aus. Wahrscheinlich bildet dasselbe mit Salpetersäure eine Anlagerungsverbindung, wie man sie auch von anderen Sulfoxyden kennt.[2]) Bei stärkerem Erhitzen des Sulfoxyd–Salpetersäuregemisches erfolgt unter Entwicklung brauner Dämpfe starke Oxydation; es bildet sich ein Öl, das wir aber aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht näher untersuchen konnten.

---

[1]) Ber. 15, 445 (1882).

[2]) Beckmann, Dies. Journ. [2] 17, 473 (1878).

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlordiäthylsulfoxyd

Mischt man trockenes Tetrachlordiäthylsulfoxyd mit fein gepulvertem Phosphorpentachlorid, so verflüssigt sich das Gemisch nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das im Vakuum (11,5 mm) zwischen 98 und 105° überging. Da bei der Destillation geringe Zersetzung — Salzsäureabspaltung — eintrat, blieben die Analysen nicht mehr in den sonst üblichen Fehlergrenzen, doch ergaben die Analysen einwandfrei das Verhältnis C:Cl:S wie 4:4:1. Die Zahl der Wasserstoffatome konnte 6 oder 4 sein; der Verbindung kommt somit entweder die Formel $C_4H_6Cl_4S$ oder $C_4H_4Cl_4S$ zu. Nimmt man die erste Formel als die wahrscheinlichere an, so wäre dem Ausgangsmaterial nur ein Atom Sauerstoff entzogen worden, ohne daß an dessen Stelle Chlor in das Molekül eingetreten wäre, entsprechend nachstehender Formulierung:

$$\underset{\text{Tetrachlordiäthylsulfoxyd}}{CH_2Cl{-}CHCl \atop >SO \atop CH_2Cl{-}CHCl} \xrightarrow{+\,PCl_5} \underset{\text{Tetrachlordiäthylsulfodichlorid}}{CH_2Cl{-}CHCl \atop >SCl_2 \atop CH_2Cl{-}CHCl} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl_3}$$

Aus dem zunächst entstandenen Tetrachlordiäthylsulfodichlorid konnte sich dann unter spontaner Abspaltung von zwei Atomen Chlor das $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfid bilden:

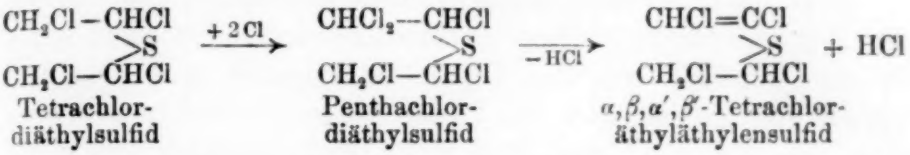
$$\underset{\text{Tetrachlordiäthylsulfodichlorid}}{CH_2Cl{-}CHCl \atop >SCl_2 \atop CH_2Cl{-}CHCl} \longrightarrow \underset{\text{Tetrachlordiäthylsulfid}}{CH_2Cl{-}CHCl \atop >S \atop CH_2Cl{-}CHCl} + Cl_2$$

Nach der zweiten Formel hätte das Phosphorpentachlorid einfach wasserentziehend gewirkt:

$$C_4H_6Cl_4SO \xrightarrow{-H_2O} C_4H_4Cl_4S$$

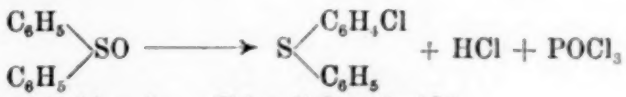
Man könnte sich aber auch denken, daß das bei der oben gegebenen Formulierung entstehende Chlor sofort weiter chlorierend auf zunächst entstandenes Tetrachlordiäthylsulfid einwirkte, unter Bildung eines fünffach gechlorten Thioäthers;

Abspaltung von einem Molekül Salzsäure würde dann gleichfalls zu der Formel $C_4H_4Cl_4S$ führen:



Tetrachlor-diäthylsulfid — Penthachlor-diäthylsulfid — α,β,α′,β′-Tetrachlor-äthyläthylensulfid

Diese Formulierung ist analog derjenigen, welche Michaelis und Godchaux[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylsulfoxyd geben; sie „verläuft im wesentlichen nach der Gleichung:

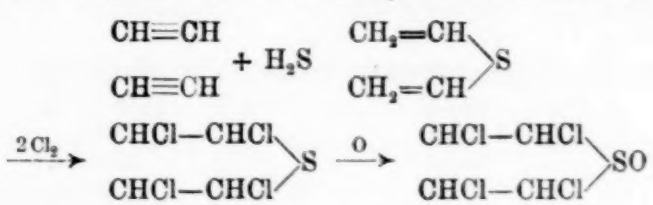


Diphenylsulfoxyd — Chlor-diphenylsulfid

Man kann wohl annehmen, daß zuerst $(C_6H_5)_2SCl_2$ entsteht, daß aber das am Schwefel nur lose gebundene Chlor sofort chlorierend auf ein Phenyl einwirkt."

Versuche zur Synthese von α,β,α′,β′-Tetrachlordiäthylsulfoxyd

Wir versuchten zunächst aus Acetylen, Schwefelwasserstoff und Chlor zu Tetrachlordiäthylsulfoxyd zu gelangen, unter Nachahmung der wahrscheinlichen Bedingungen, unter denen die Substanz bei der Acetylenreinigung entstand. Man könnte sich nämlich denken, daß aus Acetylen und Schwefelwasserstoff über Thiovinylalkohol Diäthylensulfid entsteht, welches unter Addition von vier Atomen Chlor in Tetrachlordiäthylsulfid übergeht. Letzteres würde dann unter der oxydierenden Wirkung von Chlorwasser in Sulfoxyd verwandelt werden.



Die angestellten Versuche waren bisher jedoch ohne Erfolg. Ebensowenig gelang es über Thionylchlorid und Acetylen–

[1]) Ber. 24, 763 (1891).

Natrium bzw. Äthylenchlorid oder über den Äthylthioäther bzw. Diäthylsulfoxyd die gewünschte Substanz zu erhalten.

Nur über β,β'-Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuz) konnten wir das Tetrachlordiäthylsulfoxyd synthetisch herstellen: Man leitet in ein Gemisch von β,β'-Dichlordiäthylsulfid und Natriumhypochlorit Kohlensäure ein. Nach längerem Stehen scheiden sich die Krystalle des $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyds direkt ab. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: Zunächst entsteht das β,β'-Dichlordiäthylsulfoxyd

$$(CHCl{-}CH_2)_2S \xrightarrow{HOCl} (CHCl{-}CHCl)_2SO + HCl$$

welches dann weiter zum $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyd chloriert wird.[1]) Das für die Reaktion nötige Chlor entsteht aus Hypochlorit und Salzsäure. Die Substanz erwies sich durch die Analyse und ihre Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem bei der technischen Acetylenreinigung entstandenen Produkt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Tetrachlordiäthylsulfoxyd aus der Gasreinigungsmasse

Das Ausgangsmaterial wird zur Entfernung von löslichen Eisensalzen mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird nun in kleinen Portionen mit Wasser einige Minuten gekocht und von Ungelöstem abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich weiße Krystalle des Sulfoxyds aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist die Substanz völlig rein. Schmp. 121°.

0,2020 g gaben 0,1451 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.
0,1591 g „ 0,3720 g AgCl.
0,2463 g „ 0,2308 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6OCl_4S$ (243,6):		Gefunden:
C	19,67	19,59 %
H	2,48	2,65 „
Cl	58,13	57,84 „
S	13,04	12,87 „

[1]) Wie sich bei der Durchsicht der Literatur, die uns erst später, nach Abschluß unserer Versuche zur Verfügung stand, herausstellte, haben Pope u. Mann, Journ. Roy. Soc. 50, 121, 613 (1922), zweifellos dieselbe Verbindung aus Dichlordiäthylsulfid über das Sulfoxyd erhalten.

Tetrachlordiäthylsulfoxyd löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit Wasserdampf ist die Substanz etwas flüchtig; die Dämpfe greifen die Augenschleimhaut stark an.

β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd aus $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyd

24 g (0,1 Mol) Tetrachlordiäthylsulfoxyd und 17 g (0,2 Mol) Natriumbicarbonat werden in einem Rundkolben mit etwa der 10-fachen Menge Wasser versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Hierbei bildet sich ein Öl, das mit Wasserdampf flüchtig ist. Bei Zugabe des Bicarbonats ist zu beachten, daß kein Überschuß angewandt werden darf, da alkalische Reaktion bei 100° sofortige Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung bewirkt. Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation gewinnt man durch Ausäthern ein Öl, das, im Vakuum destilliert, bei 99—110° unter 14 mm Druck siedet; geringe Salzsäureabspaltung und Verkohlung des Kolbeninhaltes zeigten an, daß bei der Destillation teilweise Zersetzung eintrat. Für die Analyse wurde das Öl im Hochvakuum ein zweites Mal destilliert.

I. 0,1593 g gaben 0,1553 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.
0,2640 g „ 0,4544 g AgCl.
0,1966 g „ 0,2458 g $BaSO_4$.

II. 0,1365 g „ 0,1382 g CO_2; 0,3291 g gaben 0,0734 g H_2O.
0,1883 g „ 0,3179 g AgCl.
0,2953 g „ 0,4024 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_4Cl_2SO$ (170,9):	Gefunden: I.	II.
C	28,07	26,60	27,62 %
H	2,34	2,50	2,49 „
Cl	41,52	42,58	41,77 „
S	18,71	17,17	18,72 „

Die unter I. angeführten Werte wurden bei einem Öl erhalten, das bei gewöhnlichem Vakuum (14 mm) destilliert wurde; bei den Werten unter II. ward die Verbindung im Hochvakuum (0,2 mm, 62°) destilliert.

Im Hochvakuum destilliertes β,β'-Dichloräthylensulfoxyd ist wasserklar und farblos, von schwachem Geruch, reizt aber die Augen sehr stark zu Tränen. Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auf.

β,β'-Dichlordiäthylensulfon aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd

In einem Rundkolben wird ein Gemisch von 20 g Tetrachlordiäthylsulfoxyd, 15 g Kaliumpermanganat und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf erhitzt. Beim Heißwerden beginnt die Reaktion unter Bildung eines Öls, das mit dem Wasserdampf übergeht. Man gibt nun nach und nach noch so viel Permanganat zu, bis alles Sulfoxyd in Öl umgewandelt ist (etwa 20 g). Aus dem Destillat gewinnt man das rotbraun gefärbte, sehr stechend riechende Öl durch Ausschütteln mit Äther. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Glaubersalz und Abdampfen des Äthers, wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert (0,3 mm).

0,1667 g gaben 0,1560 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.
0,1985 g „ 0,3062 g AgCl.
0,2132 g „ 0,2536 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_4Cl_2SO_2$ (186,9):		Gefunden:
C	25,61	25,53 %
H	2,14	2,23 „
Cl	38,00	38,16 „
S	17,11	16,34 „

β,β'-Dichlordiäthylensulfon ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das langsam Salzsäure abspaltet und sich nach mehrwöchigem Aufbewahren braunrot färbt. Sdp. 60—63°, 0,35 mm.

α,β-Dichloräthansulfosaures Kalium aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd

Zu einer Mischung von 10 g Tetrachlordiäthylsulfoxyd, 25 g Kaliumpermanganat und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure fügt man 150 ccm Wasser hinzu und erwärmt langsam, so daß nach Verlauf von einer Stunde die Flüssigkeit zum Sieden kommt. Falls alles Permanganat entfärbt sein sollte, gibt man noch einige Krystalle hinzu, bis die Färbung nur noch langsam verschwindet. Zur Reduktion des überschüssigen Permanganats setzt man Alkohol zu. Die heiße Lösung wird hierauf vom Braunstein abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Es hinterbleiben etwa 12 g eines weißen Salzgemisches, das aus Chlorkalium, Mangansulfat und dichloräthansulfosaurem Kalium besteht. Letzteres wird

durch Kochen der fein pulverisierten Salzmasse mit Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es in Blättchen oder Nädelchen, die sich fest an die Gefäßwand ansetzen. Erhalten 2,5 g.

0,1515 g gaben 0,0611 g CO_2 und 0,0217 g H_2O.
0,1747 g „ 0,0724 g K_2SO_4.
0,1564 g „ 0,2056 g AgCl und 0,1652 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_3Cl_2SO_3K$ (217):		Gefunden:
C	11,05	11,00 %
H	1,38	1,60 „
Cl	32,70	32,52 „
S	14,74	14,51 „
K	18,79	18,60 „

β,β'-Dichlordiäthylensulfid aus β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd

Eine Mischung von 10 g Dichlordiäthylensulfoxyd, 15 g Zinkstaub und 150 ccm verdünnter Schwefelsäure wird 2 Stunden gelinde erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem überschüssigen Zinkstaub ab, äthert aus, trocknet mit Glaubersalz und verdampft den Äther. Es bleibt ein widerlich riechendes Öl zurück, dessen Hauptmenge zwischen 65 und 75° bei 14 mm Druck überging.

0,1382 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
0,1424 g „ 0,2606 g AgCl.
0,1391 g „ 0,2109 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_4Cl_2S$ (154,9):		Gefunden:
C	30,96	30,75 %
H	2,58	3,51 „
Cl	45,80	45,28 „
S	20,64	20,82 „

Auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu β,β'-Dichlordiäthylensulfid entsteht ein weißer amorpher Niederschlag, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist.

Tetrachlordiäthylsulfid aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd

In einem trockenen Kolben werden 5 g Sulfoxyd mit 4 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid vermischt. Falls die Reaktion nicht sofort einsetzt, erhitzt man vorsichtig, am besten über freier Flamme. Sobald die Einwirkung beginnt, muß sofort gekühlt werden, da bei der Reaktion sehr viel Wärme

entsteht, die das Produkt zersetzt. Das Gemisch verflüssigt sich und man gibt noch allmählich so viel Pentachlorid hinzu, bis ein Teil unzersetzt bleibt. Hierauf gießt man das Reaktionsprodukt in Eiswasser, wobei das entstandene Öl zu Boden sinkt. Nach einiger Zeit gießt man das phosphorsäurehaltige Wasser ab und entfernt die Reste von Phosphoroxychlorid durch Ausschütteln mit Wasser. Das erhaltene Öl wird dann in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand geht im Vakuum unter teilweiser Verkohlung bei 98—105° (11 mm) über. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80 % und hängen hauptsächlich von der Temperatur beim Reaktionsverlauf ab.

0,1755 g gaben 0,1382 g CO_2 und 0,0349 g H_2O.
0,1388 g „ 0,3372 g AgCl.
0,1551 g „ 0,1712 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_4Cl_4S$ (225,8):		Gefunden:
C	21,24	21,49 %
H	1,77	2,23 „
Cl	62,27	60,10 „
S	14,16	15,16 „

Synthese des $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$-Tetrachlordiäthylsulfoxyd aus β,β'-Dichlordiäthylsulfid

Man gibt zu 5 g Dichlordiäthylsulfid einen großen Überschuß von Natriumhypochloridlösung (150—200 ccm 2/n) und leitet unter Eiskühlung Kohlendioxyd ein. Nach 12 stündigem Stehen filtriert man die inzwischen fest gewordene Masse ab und krystallisiert sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure aus heißem Wasser um. Die Ausbeute beträgt 0,5 bis 0,75 g. Der Schmp. des erhaltenen Produkts liegt bei 121°; auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus der Gasreinigungsmasse erhaltenen Tetrachlordiäthylsulfoxyd liegt bei derselben Temperatur. Die Hypochloritlösung darf kein freies Chlor enthalten, da sonst nur ölige Produkte entstehen.

0,2206 g gaben 0,1580 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
0,1338 g „ 0,3128 g AgCl.
0,1926 g „ 0,1813 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6OCl_4S$ (243,6):		Gefunden:
C	19,67	19,54 %
H	2,48	2,63 „
Cl	58,13	57,85 „
S	13,14	12,93 „